

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 41 24 688 A 1**

21 Aktenzeichen: P 41 24 688.8  
22 Anmeldetag: 22. 7. 91  
43 Offenlegungstag: 28. 1. 93

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 08 L 61/20**  
C 08 K 5/20  
C 08 K 5/42  
C 08 K 5/15  
C 08 J 3/24  
C 08 J 5/04  
C 08 G 18/28  
C 14 C 11/00  
C 09 D 161/20  
D 06 N 3/12  
B 05 D 7/26  
// C 08K 5/05,5/06,  
C 08G 18/32,18/62,  
18/42,18/10

DE 41 24 688 A 1

71 Anmelder:  
Dainippon Ink & Chemicals, Inc., Tokio/Tokyo, JP  
74 Vertreter:  
Maikowski, M., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Ninnemann, D.,  
Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 1000 Berlin

72 Erfinder:  
Frings, Rainer B., Dr.; Grahe, Gerwald F., Dr., 1000  
Berlin, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Vernetzende Mischungen aus polyfunktionellen Formamiden und Melamin/Formaldehyd-Harzen und ihre Verwendung

57 Die Erfindung betrifft Mischungen aus polyfunktionellen Formamiden und alkoxylierten Melamin/Formaldehydharzen und zusätzlich einem Reaktionsverdünner, die unter Einfluß eines stark sauren Katalysators zu völlig transparenten, farblosen und flexiblen Schichten vernetzen. Die Schichten zeigen hohe Härte und Chemikalienbeständigkeit. Die vernetzbaren Mischungen bestehen nur aus niedermolekularen Verbindungen, die aber nach Vernetzung ein dreidimensionales Netzwerk bilden.

DE 41 24 688 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft in einem weiten Temperaturbereich härtbare Mischungen, die aus polyfunktionellen Formamiden und alkoxylierten Melamin/Formaldehyd-Harzen, im folgenden kurz Melaminharze genannt, oder anderen, ähnlich reagierenden Aminoharzen und zusätzlich einem Reaktivverdünner bestehen und nach Zugabe eines stark sauren Katalysators vernetzt werden und als Beschichtungsmittel und zur Herstellung von Formteilen Verwendung finden.

Aminoharze sind Polykondensate von Formaldehyd mit aktivierten Polyaminen, wie 1,3,5-Triaminotriazin-2,4,6, auch Melamin genannt, Benzoguanamin, Glykoluril und Harnstoff. Neben über Methylen- und Ether-Gruppen verbundenen Oligomeren bilden sich hierbei auch freie Methylolgruppen, die sauer katalysiert, mit niederen Alkoholen, vorzugsweise Methanol, n- und iso-Butanol, verethert werden. Die Vernetzung erfolgt dann durch sauer katalysierte Umetherung mit Polyhydroxyverbindungen, wie Polyolen und vorzugsweise OH-gruppenhaltigen Polyestern und Polyacrylaten, im Temperaturbereich zwischen 120 und 250° C unter Abspaltung von niedrigsiedenden Alkoholen, wie Methanol oder iso-Butanol.

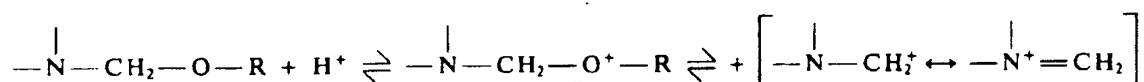
Herausragende Vertreter dieser Polymerklasse mit hervorragenden Anwendungseigenschaften sind Melamin/Formaldehyd-Polykondensate, die mit kurzkettingen Alkoholen, bevorzugt mit Methanol, Ethanol sowie n- oder i-Butanol, verethert werden. Dabei entstehen oligomere Produkte, deren Amingruppen entweder vollständig alkoxy-methyliert sind oder aber noch freie NH- oder auch -NH-CH<sub>2</sub>-OH Gruppen aufweisen können. Abhängig von den Synthesebedingungen werden auch zwei oder mehrere Triazinringe durch CH<sub>2</sub>-Brücken miteinander verknüpft, was zu einer Molekulargewichtserhöhung führt.

Die unveretherten Melamin/Formaldehyd-Addukte zeichnen sich durch eine sehr hohe Reaktivität gegenüber Polyhydroxy-Verbindungen aus, wobei aber die teilweise Abspaltung von Formaldehyd nachteilig ist. Dies wird durch die Veretherung mit Alkoholen, vorzugsweise Methanol und n- oder i-Butanol, weitgehend unterbunden. Die Vernetzungsaktivität dieser Melaminharze fällt von den methylveretherten Produkten zu den butylveretherten Produkten ab.

Die beschriebenen Produkte sind in zahlreichen Modifikationen, zum Beispiel unter den Handelsnamen CYMEL (American Cyanamid), Resimene (Monsanto), Maprenal (HOECHST) oder Luwinal (BASF) bekannt. Sie stellen mittel- bis hochviskose, farblose Produkte dar, deren Gehalt an freien Lösemitteln zwischen 2 und 30 Gew.-% liegt.

Melaminharze sind vielfältig verwendbare Vernetzer für polyfunktionelle, niedermolekulare und polymere Hydroxy- und Carboxyverbindungen, die unter saurer Katalyse, vorzugsweise durch Sulfonsäuren, wie z. B. para-Toluolsulfonsäure und andere aromatische Sulfonsäuren, miteinander unter Bildung von glänzenden, transparenten und chemisch sehr beständigen Beschichtungen reagieren. Der wesentliche Schritt für die Vernetzung ist die Bildung eines Carbokations aus der Alkoxy-methylolaminogruppe und eines Protons, das dann mit OH-, -COOH, -CONH<sub>2</sub>-Gruppen und auch mit sich selbst reagieren kann.

Nach einer Firmenschrift der American Cyanamid (Cymel 303 Crosslinking Agent; 1988) ist dieser Schritt wie folgt darstellbar:



Im allgemeinen vernetzen Melaminharze mit nieder- und hochmolekularen Verbindungen, die OH-, -COOH oder -CONH<sub>2</sub>-Gruppen aufweisen, unter stark saurer Katalyse erst oberhalb von 90° C, wobei hierbei OH-Gruppen am reaktivsten sind. -COOH und CONH<sub>2</sub>-Gruppen reagieren dagegen unter saurer Katalyse erst oberhalb von 130° C. Weitere, aber ungebräuchliche vernetzungsaktive Gruppen, sind SH- und Acetoxy-Reste.

Die Vernetzung der Melaminharze mit den o. g. Gruppierungen erfolgt unstöchiometrisch. Im allgemeinen nimmt man bei Hexamethoxymethylmelamin an, daß nur zwei der sechs Methoxymethylgruppen an einer Reaktion mit anderen reaktiven Funktionen teilnehmen. Daneben ist aber auch noch die Selbstvernetzung der Melaminharze zu berücksichtigen.

Da Melaminharze mit niedermolekularen Verbindungen zu spröden Schichten vernetzen, werden zumeist polymere Vernetzer, wie vorzugsweise OH- und COOH-funktionelle Polyacrylate und Polyester, als Bindemittel eingesetzt, um den Beschichtungen die gewünschten mechanischen Eigenschaften zu verleihen. Derartige Beschichtungen, die bei Temperaturen oberhalb von 120–150° C eingebrannt werden, zeichnen sich dann durch hohe Wetterbeständigkeit, Lichtechtheit, chemische Beständigkeit und gute mechanische Eigenschaften aus. Es wurde überraschenderweise gefunden, daß polyfunktionelle Amide, vorzugsweise Formamide mit Aminoharzen, vorzugsweise mit Melaminharzen, unter Einfluß eines stark sauren Katalysators in einem weiten Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 150° C zu völlig transparenten, farblosen und flexiblen Schichten hoher Härte und Chemikalienbeständigkeit vernetzen. Derartige Formamid/Melamin-Gemische bestimmter Zusammensetzung können in geeigneten flüchtigen Lösemitteln oder in schwerflüchtigen Reaktivverdünnern, wie Cyclocarbonaten, vorzugsweise Propylencarbonat aber auch sek. Formamiden, wie vorzugsweise N-Methylformamid, gelöst werden, wobei niedrigviskose Lacke erhalten werden, die mit gängigen Lackauftragsverfahren auf unterschiedliche Untergründe aufgebracht werden können. Derartige vernetzbare Mischungen bestehen nur aus niedermolekularen Verbindungen mit Molekulargewichten zwischen 60 und 1000 g/Mol, vorzugsweise zwischen 90 und 400 g/Mol, die aber nach der thermischen Vernetzung ein dreidimensionales Netzwerk bilden.

Geeignete polyfunktionelle Amide, vorzugsweise Formamide, leiten sich von aliphatischen, cycloaliphatischen

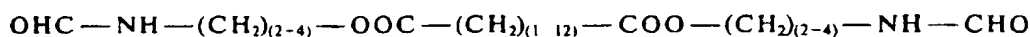
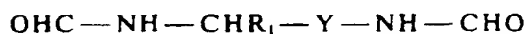
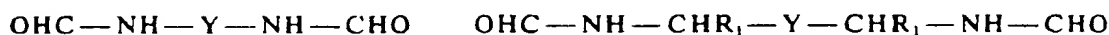
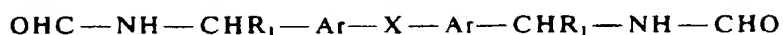
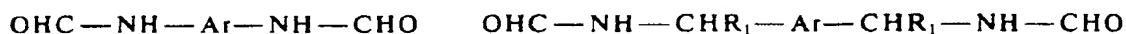
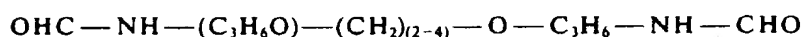
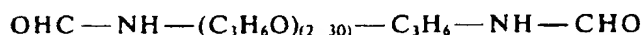
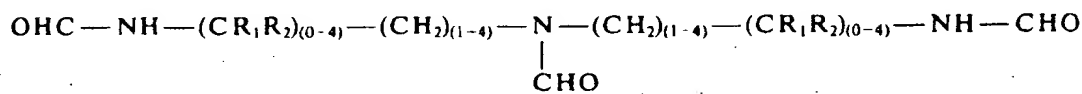
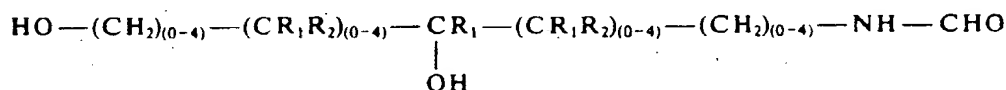
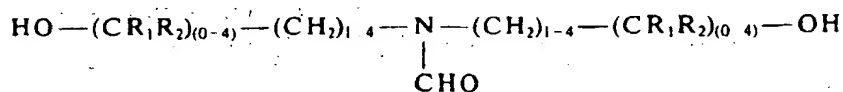
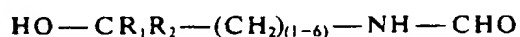
schen, aromatischen und araliphatischen Mono-, Di- und Polyaminen, Polyetherdi- und Polyaminen und Aminoalkoholen mit mindestens einer OH- und einer primären oder sekundären Amingruppe ab. Sie lassen sich daraus in einfachen Reaktionen, z. B. durch Umamidierung, herstellen und sind im Gegensatz zu den Ausgangsaminen schwerflüchtig, physiologisch unbedenklicher und stabil gegenüber Oxidation durch Luftsauerstoff und Salzbildung mit CO<sub>2</sub>.

Als besonders wirksam erwiesen sich Hydroxyalkylformamide, wie zum Beispiel 2-Hydroxyethylformamid-2, 1-Hydroxy-2-methylpropylformamid-2, N-Formyl-amino-N-formylaminoethanol und N-Formyldiethanol.

Auch Diformamide, wie zum Beispiel Ethandiformamid-1,2, Propandiformamid-1,2, Propandiformamid-1,3, Hexamethyldiformamid-1,6, 4,7-Dioxadecandiformamid-1,10 und auch m-Xylyldiformamid sind sehr geeignete Vernetzer für Melaminharze.

Besonders vorteilhaft ist die Verwendung flüssiger, polyfunktioneller Formamide, da diese zumeist mit Melaminharzen ohne weitere Lösemittel verträglich sind. Feste Diformamide, wie zum Beispiel α,ω-terminale aliphatische Diformamide mit gerader C-Zahl in der Hauptkette und aromatische Di- und Polyformamide, sind in geradkettigen und verzweigten Alkoholen mit 1–4 C-Atomen in der Hauptkette löslich, wobei aber die Löslichkeit mit zunehmender Kettenlänge der Formamide abnimmt.

Grundsätzlich sind alle Formamide mit den nachfolgend aufgeführten Strukturen als Vernetzer geeignet:



wobei

R<sub>1</sub> = –H, –CH<sub>3</sub>;

R<sub>2</sub> = –Alkyl, –Aryl, –Benzyl;

Ar = unsubstituierte und substituierte ein- und mehrkernige Aromaten;

X = –CH<sub>2</sub>–, –C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–, –O–, –S–, –SO<sub>2</sub>–;

Y = unsubstituierte und substituierte fünf- und sechsgliedrige Cycloaliphaten bedeuten.

Vernetzungsfähige Di- und Polyformamide lassen sich durch Umsetzung von Mono- und Dihydroxyalkylformamiden mit Di- und Polyisocyanaten oder mit Polyurethan-Präpolymeren mit freien NCO-Gruppen in geeigneten Lösemitteln, wie Ketonen, erhalten. Derartige Produkte, deren Molekulargewichte zwischen 300 und 2000 g/mol betragen können, zeichnen sich durch eine häufig bessere Löslichkeit in gängigen Lacklösemitteln und deren Gemischen aus. Da sie sich in vielfältigen Kombinationen von Di- und Polyolen, Di- und Polyaminen, mit Isocyanaten herstellen lassen, eignen sie sich auch gut zur Modifizierung der Gebrauchseigenschaften der vernetzten Materialien, denen sie zum Beispiel bessere Adhäsion und Flexibilität verleihen können.

Geeignete Di- und Polyisocyanate sind beispielsweise Hexamethyldiisocyanat, 2,4-Toluyldiisocyanat,

Diphenylmethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat und deren Di- und Trimerisierungsprodukte. Geeignet sind auch oligomere und polymere Additionsprodukte von Diolen, Di- oder Polyaminen, OH-funktionellen Polyacrylaten und Polyestern und den genannten Di- und Polyisocyanaten, wobei NCO-Gruppen erhalten bleiben müssen, die dann mit Mono- oder Dihydroxyalkylformamiden weiter zu formamidgruppenhaltigen Urethanen und Polyurethanen umgesetzt werden.

Eine weitere Klasse von Di- und Polyformamiden enthalten Estergruppierungen und lassen sich durch Umsetzung von Mono- oder Dihydroxyalkylformamiden mit Di- oder Polycarbonsäurechloriden nach Schotten-Baumann oder durch Umesterung mit Dicarbonsäuredialkylestern, bzw. Polycarbonsäureestern, vorteilhaft ihren Methyl- oder Ethylestern, herstellen. Auch diese Produkte zeigen verbesserte Löslichkeit in Lacklösemitteln und eine sehr gute Kompatibilität mit Melaminharzen.

Geeignete Dicarbonsäuredichloride und -diester leiten sich beispielsweise von der Bernstein-, Malein-, Adipin- oder Sebazinsäure oder Dodecandisäure, den isomeren Phthalsäuren, 1,3,5- und 1,2,4-Benzoltricarbonsäure oder Pyromellithsäure, ab.

Geeignete Melaminharze sind handelsübliche, methoxylierte, gemischt methoxy-ethoxylierte, butoxylierte und gemischt methoxy-butoxylierte Produkte unterschiedlichen Molekulargewichtes. Vorteilhaft lassen sich auch Produkte mit freien Iminogruppen und solche mit unveretherten Methylolgruppen einsetzen.

Beispielhaft für geeignete, vollständig methylierte Melaminvernetzer sei das Cymel 303 mit einem hohen Anteil an monomerem Hexamethoxymethylmelamin genannt, das auch über die höchste Reaktivität gegenüber Formamiden verfügt. Ein Beispiel für ein vollständig butyliertes Melaminharz ist das Cymel 1156, während Cymel 1116 und Cymel 1130 geeignete, mit Methanol/Ethanol bzw. Methanol/Butanol veretherte Melaminvernetzer sind. Melaminharze, wie Cymel 370 und 1158, die aufgrund unvollständiger Methylolierung noch freie NH-Gruppen aufweisen, vernetzen ebenfalls mit polyfunktionellen Formamiden. Auch carboxylmodifizierte Melaminharze, wie zum Beispiel das Cymel 1141, eignen sich sehr gut als Vernetzer der genannten Formamide.

Außer den besonders geeigneten Melaminharzen lassen sich aber auch noch andere veretherte Aminoharze, wie Harnstoff-/Formaldehydharze, Glycoluril- und Benzoguanamin/Formaldehyd-harze verwenden. Beispiele hierfür sind die Dyno Cyanamid-Produkte UFR-60, Cymel 1170, 1173 und 1123.

Für die Mischung der Melamin-Komponenten mit den polyfunktionellen Formamiden, Lösemitteln oder Reaktivverdünnern sollte die Viskosität der Harze nicht höher als 15 – 20000 mPa·s sein.

Das für eine ausreichende Vernetzung erforderliche Mischungsverhältnis der reaktiven Komponenten ist innerhalb weiter Bereiche variierbar. Es werden je nach Molekulargewicht und Funktionalität des Formamids zwischen 5 und 75 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 50 Gew.-% des Formamid-Vernetzers, bezogen auf das eingesetzte Melaminharz, benötigt.

Als Katalysatoren kommen starke Säuren, vorzugsweise aliphatische und aromatische Sulfonsäuren, mit einem pKa-Wert unter 1.0 in Frage, die in Mengen von 0.1% – 2 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Lackmischung, eingesetzt werden können. Besonders vorteilhaft sind 0.2 – 1.5 Gew.-% einer wäßrigen 70%igen Methansulfonsäurelösung.

Diese nicht miteinander verträglichen Mischungen lassen sich mit 20 – 45 Gew.-% Lösemittel zu klaren, niedrigviskosen Lacken formulieren, deren Topfzeit mehrere Monate, mindestens aber ein Monat, beträgt. Als Lösemittel kommen aliphatische, unverzweigte Alkohole mit 1 – 8 C-Atomen, Etherglykole, Diether und tert. Formamide oder deren Gemische in Frage. Beispielhaft seien Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, iso-Butanol, Butylglykol, Methoxypropylglykol, Diethylenglykoldimethylether, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon genannt. Ein besonders vorteilhaftes Lösemittelgemisch besteht aus 3 Teilen n-Butanol und 1 Teil Butylglykol.

Die oben genannten Komponenten lassen sich ohne größeren Energieaufwand mit einfachen Rührgeräten zu klaren, dünnflüssigen Lacken vermischen, deren Gehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen zwischen 10 und 80, vorzugsweise zwischen 55 und 70, Gew.-% liegt.

Derartige Lacke lassen sich mit an sich bekannten Methoden, wie Tauchen, Streichen, Aufrakeln oder Spritzen, auf viele metallische Substrate, wie unbehandelten und phosphatierten Stahl, auf Weißblech und Aluminium, auf Glas, Keramik, Papier, Holz, Span- und Holzfasernplatten und verschiedene oberflächenbehandelte Kunststoffe, die im Vernetzungstemperaturbereich von 40 bis 130° C beständig und formstabil sind, auftragen, und bei Naßfilmdicken bis zu 15 µm zu transparenten, harten, flexiblen Schichten vernetzen. Die typische Einbrennzeit für derartige hohe Naßfilmdicken bei 120° C beträgt 10 – 20 Minuten, bei 80° C 30 – 60 Minuten und bei 60° C 2 – 3 Stunden. Die Beschichtungen sind dann hochglänzend, farblos, transparent und hervorragend beständig gegenüber organischen Lösemitteln, wie Methylalkylketon und Xylol und gegenüber Wasser und verdünnten Laugen.

Die mit den erfindungsgemäßen Mischungen erzeugten Lacke enthalten zwar im Vergleich zu konventionellen Lacken mit ähnlichen rheologischen Eigenschaften auf Polymerbasis geringere Mengen Lösemittel, es erscheint aber dennoch wünschenswert, Lacke mit noch geringeren Lösemittelanteilen, vorzugsweise zwischen 0 und 15 Gew.-%, zu formulieren.

Überraschenderweise wurden in cyclischen Carbonaten, wie Ethylencarbonat und besonders vorteilhaft Propylencarbonat, geeignete Reaktivverdünner für die erfindungsmäßigen thermisch vernetzbaren Mischungen gefunden. Durch den Zusatz cyclischer Carbonate, vorzugsweise Propylencarbonat, läßt sich der Anteil flüchtiger Lösemittel, die bei den Vernetzungstemperaturen zwischen 40 und 150° C verdampfbar sind, auf 0 bis 15 Gew.-% im Lack reduzieren. Durch Infrarot-Spektroskopie konnte an zwischen 40° C und 130° C vernetzten Schichten nachgewiesen werden, daß die Cyclocarbonate an der Vernetzungsreaktion beteiligt sind und nicht als schwerflüchtiges Lösemittel im Film verbleiben.

Die Mischungsverhältnisse der drei reaktiven Komponenten Melaminharz, Hydroxyalkylformamid bzw. Di- oder Polyformamid können in weiten Bereichen frei gewählt werden. Melaminharz/Formamid/Cyclocarbonat-

Gewichtsverhältnisse zwischen 1 : 1 : 1 und 1 : 0.2 : 0.2 sind möglich und unterscheiden sich nur im nutzbaren Vernetzungstemperaturbereich. Vorteilhaft sind Mischungsverhältnisse zwischen 1 : 0.2 : 0.2 und 1 : 0.5 : 0.5. Besonders vorteilhaft und zwischen 40 und 130° C vernetzbar sind Mischungen mit dem Gewichtsverhältnis 0.2 : 1 : 0.5.

Als Katalysatoren können 0.05 bis 2 Gew.-% der erwähnten stark sauren Verbindungen, insbesondere wäßrige 70%ige Methansulfonsäure, verwendet werden.

Auf Zusatz flüchtiger Lösemittel zur Kompatibilisierung der vernetzbaren Mischungen kann ganz verzichtet werden, wenn sie Hydroxyalkylformamide, wie beispielsweise  $\beta$ -Hydroxyethylformamid, Bis-(2hydroxyethyl)-formamid oder N-Formylethyl-N-formylaminoethanol oder Diformamide, wie beispielsweise Propandifor-  
 10  
 15  
 20  
 25  
 30  
 35  
 40  
 45  
 50  
 55  
 60  
 65

amid-1,3, 4,7-Dioxadecandiforamid-1,10 oder formamidgruppenhaltige Polyurethane, enthalten. Hier reicht im allgemeinen die für die Vernetzung benötigte Menge Propylencarbonat zur vollständigen Vermischung aus. Aliphatische und einige aromatische Diformamide, wie m-Xylylendiforamid, sind auch in  $\beta$ -Hydroxyethyl-  
 10  
 15  
 20  
 25  
 30  
 35  
 40  
 45  
 50  
 55  
 60  
 65

formamid löslich, so daß sich auch gut brauchbare, vernetzbare Mischungen dieser Diforamid/Hydroxyethyl-  
 10  
 15  
 20  
 25  
 30  
 35  
 40  
 45  
 50  
 55  
 60  
 65

formamid-Gemische mit Melaminharzen unterschiedlicher Molekülstruktur und cyclischen Carbonaten, vorzugsweise Propylencarbonat, herstellen lassen, wobei das molare Verhältnis der reaktiven Gruppen zueinander den oben genannten Bedingungen entsprechen muß. Da viele Melaminharze und auch andere geeignete Aminoharze von ihrer Synthese noch zwischen 10 und 20 Gew.-% des Veretherungsalkohols enthalten, ist dieser Anteil an flüchtigem Lösemittel unvermeidbar. Vorzugsweise sollten deshalb lösemittelfreie Harze eingesetzt werden.

Propylencarbonat läßt sich in lösemittelfreien Mischungen teilweise oder auch vollständig durch sekundäre Formamide, wie N-Methylformamid oder auch andere N-Alkylformamide, ersetzen. Diese schwerflüchtigen Verbindungen besitzen auch eine bessere Löslichkeit für aromatische und polymere Formamidvernetzer als Propylencarbonat. Bei der Zusammensetzung der vernetzbaren Mischungen ist zu berücksichtigen, daß diese Reaktivverdünner einen Teil der polyfunktionellen Vernetzer-Komponenten ersetzen.

Die Kombination mehrerer chemisch verschiedener Formamid-Vernetzer mit einem oder mehreren Melaminharzen und Propylencarbonat ist möglich, und erlaubt die Einstellung bestimmter mechanischer Eigenschaften, wie Härte und Flexibilität.

Die vorstehend beschriebenen vernetzbaren, lösemittelhaltigen Mischungen sind niedrigviskos, enthalten bis zu 70 Gew.-% vernetzbarer Bestandteile und lassen sich zwischen 80 und 160° C zu harten, transparenten Beschichtungen von ausgezeichneter chemischer Beständigkeit vernetzen.

Die aus polyfunktionellen Formamiden, Melaminharzen und Reaktivverdünnern, wie vorzugsweise Propylencarbonat oder N-Alkylformamiden, zusammengesetzten, vernetzbaren Mischungen und die daraus hergestellten Beschichtungen haben einige herausragende Eigenschaften.

Die Mischungen bestehen weitgehend aus niedermolekularen Verbindungen mit den dafür typischen rheologischen Eigenschaften, nämlich niedrige Viskosität und gutes Verlaufsverhalten auf einer Vielzahl von Substraten. Selbst bei "hochmolekularen" Melaminharzen liegt das Molekulargewicht nicht wesentlich über 1000 g/Mol.

Diese vernetzbaren Mischungen haben im Vergleich zu Lacken auf Polymerbasis bei ähnlicher Verarbeitbarkeit einen wesentlich niedrigeren Gehalt an flüchtigen Lösemitteln, der zwischen 0 und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0 und 10 Gew.-%, liegen kann und ausschließlich auf den Lösemittelgehalt der verwendeten Melaminharze zurückzuführen ist. Zahlreiche gut geeignete Melaminharze, wie Hexamethoxymethylmelamine, enthalten weniger als 2 Gew.-% flüchtiger Lösemittel und mit ihnen sind praktisch lösemittelfreie Mischungen möglich.

Diese Mischungen haben in geschlossenen Gefäßen bei Raumtemperatur, auch nach Zusatz von 0.5 – 1.5 Gew.-% eines stark sauren Katalysators, Topfzeiten von mehreren Monaten, bis sich die Viskosität merklich erhöht.

Den Mischungen können gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe, wie Pigmente, Lichtstabilisatoren und andere Additive, zugesetzt werden.

Im Gegensatz zu den lösemittelhaltigen Mischungen lassen sich die lösemittelfreien Mischungen in einem weiten Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 180° C vernetzen. Als besonders günstig erweist sich der Temperaturbereich zwischen 35 und 80° C, in dem die Beschichtungen dimensionsstabil vernetzen. Vollständig ausgehärtete Schichten sind farblos, hochtransparent und glänzend und hervorragend gegen Wasser, organische Lösemittel und verdünnte Laugen beständig.

Die notwendigen Aushärtungszeiten hängen sowohl von der Vernetzungstemperatur als auch von der relativen Luftfeuchtigkeit ab. Je höher die relative Luftfeuchtigkeit ist, desto schneller erreichen zwischen 35 und 60° C vernetzte Beschichtungen ihre maximale Härte und Lösemittelbeständigkeit. So benötigen 5 Stunden lang bei 35° C und 25% relativer Luftfeuchtigkeit vernetzte Schichten 1 Woche bis zur Erreichung einer guten MEK-Beständigkeit, während bei 60% relativer Luftfeuchtigkeit und ansonsten gleichen Vernetzungsbedingungen nur 1 Tag benötigt wird. Ein gleicher Nachhärteeffekt wird auch für den Anstieg der Pendelhärte nach König (DIN 53 157) beobachtet. Generell härten alle Schichten, die kurzzeitig unterhalb von 80° C vernetzt sind und noch klebrig sind, in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit bei Raumtemperatur mehr oder weniger schnell nach, bis sie eine sehr gute Lösemittelbeständigkeit und hohe Härte erreichen. In ihrem Härteverhalten ähneln diese erfindungsgemäßen Mischungen dem Verhalten von lufttrocknenden Alkydharzen, wie sie beispielsweise zur Herstellung von Holzlacken im Do-it-yourself Bereich verwendet werden. Der Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt in der Abwesenheit von leichtflüchtigen, giftigen oder geruchsbelästigenden Bestandteilen, in der Vergilbungsfreiheit, der niedrigen Viskosität der Mischungen, ihrer ausgezeichneten Chemikalienbeständigkeit nach vollständiger Aushärtung und ihren hervorragenden optischen Eigenschaften.

Als Untergründe für die erfindungsgemäßen Mischungen eignen sich Stahl, Aluminium, Glas, vorbehandelte Kunststoffe sowie vor allem auch restfeuchtehaltige Materialien, wie Holz, Papier, Pappe, Leder und textile

## Materialien.

Lösemittelfreie, vernetzbare Mischungen, bestehend aus einem oder mehreren polyfunktionellen Formamiden, einem oder mehreren lösemittelfreien Aminoharzen, vorzugsweise Melaminharzen und einem Cyclocarbonat, vorzugsweise Propylencarbonat, das sich ganz oder teilweise durch ein sek. Formamid, vorteilhaft N-Methylformamid, ersetzen läßt, vernetzen nicht nur in dünnen Schichten bis zu 100 µm Dicke, sondern härten auch in

Formen gegossen zu Formteilen mit bis zu einem Zentimeter Wandstärke aus. Diese Formteile sind hart, transparent, farblos und blasenfrei.

Aufgrund ihrer niedrigen Viskosität vermögen die erfindungsgemäßen Mischungen auch komplizierte Formen gut und vollständig auszufüllen. Die Vernetzung derartiger Formteile kann zwischen 60 und 180° C erfolgen. Die Aushärtungsgeschwindigkeit hängt hierbei von der Vernetzungstemperatur und der Wandstärke ab. So werden bei 60° C 12 bis 15 Stunden für die vollständige Härtung eines 0,5 cm dicken Formkörpers benötigt, etwa 4 Stunden bei 80° C und 5 Minuten bei 150° C. Zur Verminderung des Schrumpfes und zur Vermeidung von Blasen im Formteil werden die flüssigen Mischungen vorteilhaft zuerst bei einer Temperatur von 60–80° C in einer geeigneten Form zu einem elastischen, aber bereits formstabilen Teil vorgehärtet, aus der Form entfernt, und anschließend wenige Minuten bei 140 bis 180° C nachgehärtet. Die mechanischen Eigenschaften derartiger Formteile lassen sich durch die Auswahl der Formamid- und Melaminkomponenten in weiten Grenzen beeinflussen. Für eine dichte Vernetzung sind Formamide mit mehr als zwei Funktionen vorteilhaft und für eine schnelle Aushärtung sind, auch bei niedrigeren Temperaturen, niedermolekulare Hexamethoxymethylmelaminharze und Melaminharze mit freien NH-Gruppen besonders vorzuziehen.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen zur Herstellung von Formteilen hat gegenüber bisher bekannten Gießharzsystemen zur Herstellung von Formteilen einige entscheidende Vorteile:

- Die katalysatorhaltigen Mischungen haben eine sehr hohe Lagerstabilität bei gleichzeitig niedriger Viskosität.

- Die Mischungen härten bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als zum Beispiel Epoxy/Anhydrid- und Phenolharz-Systeme aus.

- Durch die Vernetzung ist die Chemikalienbeständigkeit wesentlich besser als bei aus Thermoplasten hergestellten Formteilen.

- Aufgrund der geringen Wärme- und Kraftbelastung sind die benötigten Formen aus preiswerten Materialien herstellbar und wiederverwendbar.

- Aufgrund der niedrigen Aushärtungstemperaturen lassen sich wärmeempfindliche Teile, wie zum Beispiel elektronische Bauteile, schonend einkapseln.

- Die ausgehärteten Formteile sind völlig farblos und hochtransparent.

Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften lassen sich die erfindungsgemäßen Mischungen zusammen mit entsprechend vorbehandelten Glas-, Kohlenstoff- oder Aramidfasern, mit Polybutadien- oder Polystyrolatices oder anderen Füll- und Verstärkungsstoffen, vernetzen, wobei aber die sehr gute optische Transparenz verloren geht. Es besteht aber hierbei die Möglichkeit, verstärkte Platten bei einer niedrigen Temperatur von 80 bis 100° C vorzuhärten und diese nach einem Formgebungsvorgang, zum Beispiel durch Tiefziehen bei höheren Temperaturen von 150 bis 180° C, auszuhärten.

Die erfindungsgemäßen vernetzbaren Mischungen bestehen aus handelsüblichen oder einfach herstellbaren niedermolekularen und schwerflüchtigen Verbindungen geringer Toxizität, die in einem weiten Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 180° C zu farblosen und hochtransparenten Beschichtungen und Formteilen hoher Chemikalienbeständigkeit aushärten.

Die Erfindung soll nachfolgend an Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

## Beispiele

1. 1,5 g 2-Hydroxyethylformamid und 13,0 g Cymel 303 Hexamethoxymethylmelamin (Dyno Cyanamid) werden in einem Gemisch von 8,0 g n-Butanol und 2,0 g Butylglykol gelöst und nach vollständiger Homogenisierung mit 0,1 g einer 70%igen wäßrigen Methansulfonsäurelösung (Aldrich) versetzt.

Ergebnisse der Lackprüfung: Siehe Tabelle 1.

2. 1,5 g 2-Hydroxyethylformamid und 19,0 g Cymel 303 Hexamethoxymethylmelamin (Dyno Cyanamid) werden in einem Gemisch von 10,0 g n-Butanol und 3,0 g Butylglykol gelöst und nach vollständiger Homogenisierung mit 0,1 g einer 70%igen wäßrigen Methansulfonsäurelösung (Aldrich) versetzt.

Ergebnisse der Lackprüfung: Siehe Tabelle 1.

3. 2,6 g Propandiformamid-1,3 werden mit 2,0 g Propylencarbonat zu einer klaren Lösung verrührt, die anschließend mit 15,6 g Cymel 303 unter Rühren zu einer klaren, stabilen Mischung vermischt wird. Dieser lösemittelfreie Lack wird anschließend unter Rühren mit 0,16 g 70%iger wäßriger Methansulfonsäurelösung versetzt.

Die Ergebnisse der Lackprüfung sind in Tabelle 1 enthalten.

4. 2,6 g Propandiformamid-1,3 werden mit 8,0 g Propylen-carbonat zu einer klaren Lösung verrührt, die anschließend mit 15,6 g Cymel 303 unter Rühren zu einer klaren, stabilen Mischung vermischt wird. Dieser lösemittelfreie Lack wird anschließend unter Rühren mit 0,16 g 70%iger wäßriger Methansulfonsäurelösung versetzt.

Die Ergebnisse der Lackprüfung sind in Tabelle 1 enthalten.

5. 4,0 g des Reaktionsproduktes von 1 Mol Isophorondiisocyanat (Hüls) mit 2 Mol 2-Hydroxyethylformamid werden mit 4,0 g Propylencarbonat bei 60° C zu einer klaren Lösung verrührt, die anschließend mit 7,8 g Cymel

303 zu einer klaren Mischung vermischt wird. Dieser wird nach Abkühlung auf Raumtemperatur 0.17 g 70%ige Methansulfonsäurelösung zugesetzt.

Die Ergebnisse der Lackprüfung bei zwei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten und in Abhängigkeit von der Nachhärungszeit bei Raumtemperatur und 50% relativer Luftfeuchtigkeit sind in Tabelle 2 aufgeführt.

6. Jeweils 6 g der Mischung des Beispiels 5 werden in Aluminiumschalen (55 mm · 15 mm) eingefüllt und a) 15 h bei 40° C, b) 15 h bei 80° C und c) 2 h bei 80° C und nach Entfernung aus der Schale noch 5 Minuten bei 160° C ausgehärtet.

a) war weich, aber formstabil, b) und c) dagegen hart. Der Gewichtsverlust beim Aushärten betrug bei allen Teilen 18–20% Die Formkörper waren farblos, transparent, nahezu blasenfrei und hatten glatte, hochglänzende Oberflächen.

7. 2.6 g Propandiformamid-1,3 werden mit 8.0 g Propylencarbonat zu einer klaren Lösung verrührt, die anschließend mit 17.3 g Cymel 327, einem Melaminharz mit freien NH-Gruppen und 90 96 Festkörpergehalt, unter Rühren zu einer klaren, stabilen Mischung vermischt wird. Dieser lösemittelfreie Lack wird anschließend unter Rühren mit 0.16 g 70%iger wäßriger Methansulfonsäurelösung versetzt.

Die Ergebnisse der Lackprüfung sind in Tabelle 1 enthalten.

8. 6.3 g der Mischung des Beispiels 7 werden 15 h lang bei 80° C in einer Aluschale zu einem bruchfesten, transparenten Formteil mit einer leichten Oberflächenstruktur ausgehärtet.

9. 2.6 g Propandiformamid-1,3 werden mit 8.0 g Propylencarbonat zu einer klaren Lösung verrührt, die anschließend mit 17.0 g Cymel 370, einem Melaminharz mit freien Methylol-Gruppen und 88% Festkörpergehalt, unter Rühren zu einer klaren, stabilen Mischung vermischt wird. Dieser lösemittelfreie Lack wird anschließend unter Rühren mit 0.20 g 70%iger wäßriger Methansulfonsäurelösung versetzt.

Die Ergebnisse der Lackprüfung sind in Tabelle 1 enthalten.

10. 7.4 g der Mischung des Beispiels 9 werden 15 h lang bei 80° C in einer Aluminiumschale zu einem transparenten Formkörper mit einer leichten Oberflächenstruktur ausgehärtet.

11. 4.8 g (0.01 Mol) eines Oligourethans, gebildet aus 0.5 Mol technischem Toluylendiisocyanat (Bayer AG), 0.25 Mol 2-Formamido-2-methyl-propandiol-1,3 und 0.5 Mol 2-Hydroxyethylformamid-1, werden bei 80–100° C in 6 g Propylencarbonat gelöst und mit 11.7 g Cymel 303 zu einer klaren Lösung vermischt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der mittelvviskosen Mischung 0.3 g 70%ige Methansulfonsäurelösung zugesetzt.

Die Ergebnisse der Lackprüfung sind in der Tabelle 1 enthalten.

12. 5.2 g der Mischung aus Beispiel 7 werden in einer Aluminiumschale 2 h bei 100° C zu einem harten, leicht gelb gefärbten und nahezu blasenfreien Formteil vernetzt.

13. 3.6 g des Adduktes aus Beispiel 5 werden mit 3.6 g Propylencarbonat bei 60° C zu einer klaren Lösung verrührt, die anschließend mit 7.0 g Cymel 1158, einem butoxylierten Melaminharz mit freien NH-Gruppen und einem Festkörpergehalt von 80%, zu einer klaren Mischung vermischt werden. Dieser wird nach Abkühlung auf Raumtemperatur 0.18 g 70%ige Methansulfonsäure zugesetzt.

Die Ergebnisse der Lackprüfung sind in Tabelle 1 enthalten.

14. 4.5 g des Adduktes aus Beispiel 5 werden mit 4.5 g Propylencarbonat bei 60° C zu einer klaren Lösung verrührt, die anschließend mit 8.8 g Cymel 1116, einem Methoxy/Ethoxy-Melaminharz mit einem Festkörpergehalt von 80%, zu einer klaren Mischung vermischt werden. Dieser wird nach Abkühlung auf Raumtemperatur 0.29 g 70%ige Methansulfonsäure zugesetzt.

Die Ergebnisse der Lackprüfung sind in Tabelle 1 enthalten.

15. 5.0 g des Adduktes aus Beispiel 5 werden mit 5.0 g Propylencarbonat bei 60° C zu einer klaren Lösung verrührt, die anschließend mit 9.7 g Cymel 1156, einem butoxylierten Melaminharz mit einem Festkörpergehalt von 100%, zu einer klaren Mischung vermischt werden. Dieser wird nach Abkühlung auf Raumtemperatur 0.26 g 70%ige Methansulfonsäure zugesetzt.

Die Ergebnisse der Lackprüfung sind in Tabelle 1 enthalten.

16. 3.9 g des Adduktes aus Beispiel 5 werden mit 3.9 g Propylencarbonat bei 60° C zu einer klaren Lösung verrührt, die anschließend mit 9.7 g Cymel 327, einem Melaminharz mit freien NH-Gruppen und einem Festkörpergehalt von 100%, zu einer klaren Mischung vermischt werden. Dieser wird nach Abkühlung auf Raumtemperatur 0.26 g 70%ige Methansulfonsäure zugesetzt.

Die Ergebnisse der Lackprüfung sind in Tabelle 1 enthalten.

17. 10.0 g der Mischung aus Beispiel 16 werden 18 h lang bei 80° C in einer Aluminiumschale zu einem harten, glasklaren Formkörper ausgehärtet.

18. 7.8 g Cymel 303 werden mit 1.5 g N-Methylformamid zu einer klaren, mittelvviskosen Lösung vermischt und mit 0.1 g 70%iger Methansulfonsäure versetzt.

Die Ergebnisse der Lackprüfung sind in Tabelle 1 enthalten.

19. 1.3 g Propandiformamid-1,3 werden in 1.2 g N-Methylformamid gelöst und mit 7.8 g Cymel 303 zu einer klaren Lösung vermischt, der 0.1 g 70%ige Methansulfonsäure zugesetzt sind.

Die Ergebnisse der Lackprüfung sind in Tabelle 1 enthalten.

20. Je 3.6 g des Adduktes aus Beispiel 5 werden in jeweils 3.6 g Propylencarbonat bei 60° C zu einer klaren Lösung verrührt und mit jeweils 7.0 g Cymel 303 vermischt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden die Gemische mit

a) 0.1 g p-Toluolsulfonsäure ( $pK_a = 0.70$ ), b) 0.1 g Dichloressigsäure ( $pK_a = 1.48$ ) und c) 0.5 g Pivalinsäure ( $pK_a = 5.03$ ) versetzt. Von den 16 h bei 40° C und 2 h bei 80° C eingebrannten Lacken waren nur die p-Toluolsulfonsäure enthaltenden Mischungen vernetzt.

Alle Lacke wurden mit einem 100 µm Spiralraket auf Glasplatten aufgetragen und bei den angegebenen Zeiten und Temperaturen in einem Lack-Trockenschrank (Heraeus) vernetzt. Vernetzungsversuche unter kontrollierten Klimabedingungen wurden in einem Umluft-Klimaschrank (Weiss) durchgeführt.

Die MEK- und H<sub>2</sub>O-Beständigkeit wurde mit einem getränkten saugfähigen Papier durch Hin- und Herreiben (Doppelhübe (DH)) bestimmt. Die Pendelhärte nach König wurde nach DIN 52157 bestimmt. Beide Tests wurden, wenn nicht anders angegeben, 24 h nach der Vernetzung durchgeführt.

Tabelle 1

Ergebnisse der Lackprüfung von Formamid/Melamin-Mischungen der Beispiele 1 – 11

Beispiel	Vernetzungs- bedingungen (min/°C)	Aussehen	Beständigkeit MEK (s)	H <sub>2</sub> O (s)	Pendelhärte nach König
1	30'/ 80	2	75+	75–	143
	60'/ 80	2	75+	75–	197
	10'/120	2	75+	75+	203
	20'/120	2	75+	75+	216
2	30'/ 80	2	75+	50–	81
	60'/ 80	2	75+	75+	182
	10'/120	2	75+	70–	144
	20'/120	2	75+	75+	203
3	30'/ 80	1–2	75+	75+	102
	300'/ 80	1–2	75+	75+	172
	10'/100	1–2	75+	75+	81
	60'/100	1–2	75+	75+	174
4	3900'/ 40	1	75+	75+	183
	30'/ 80	2–3	75+	75+	144
	150'/ 80	1	75+	75+	174
	60'/100	1	75+	75+	181
7	30'/ 80	2	75–	75+	60
	60'/ 80	1	75+	75+	87
	1080'/ 40	1	40–	75+	10 (42 n. 2 Wo)
9	60'/ 80	1	75+	75+	66 (102 n. 2 Wo)
	1080'/ 40	2–3	75–	75+	53 (102 n. 2 Wo)
11	900'/ 35	1	75+	75+	28 (182 n. 1 Wo)
	15'/ 70	1	75+	75+	106 (189 n. 1 Wo)
	10'/100	1	75+	75+	193
13	120'/ 80	3	75+	75+	189
	960'/ 40	1	75–	75+	87 (98 n. 1 Wo)
14	120'/ 80	2–3	75+	75+	188 (192 n. 2 Wo)
	960'/ 40	2–3	75+	75+	70 (125 n. 2 Wo)
15	120'/ 80	3	60–	75–	101
	960'/ 40	3	75–	75+	18 (43 n. 2 Wo)
16	120'/ 80	1	75+	75+	178
	960'/ 40	1	12–	50–	62 (94 n. 2 Wo)
18	120'/ 80	1	75+	75+	211
	960'/ 35	1	75+	75+	155 (178 n. 1 Wo)
19	120'/ 80	3	75+	75+	190
	960'/ 35	1	75+	75+	85



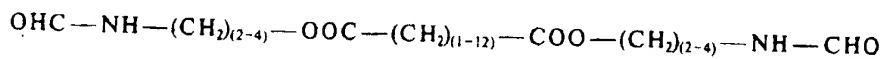
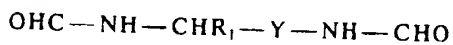
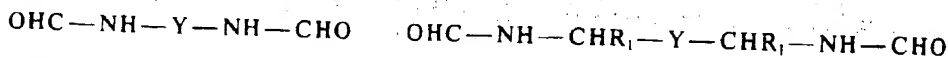
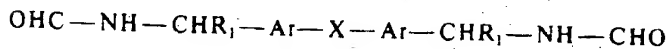
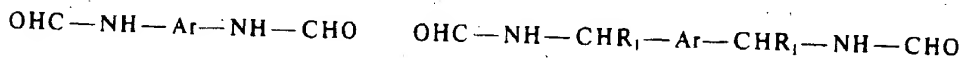
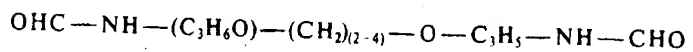
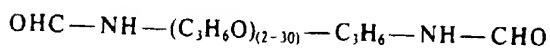
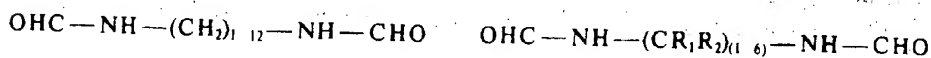
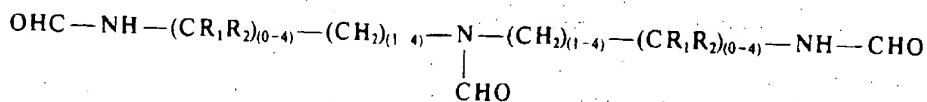
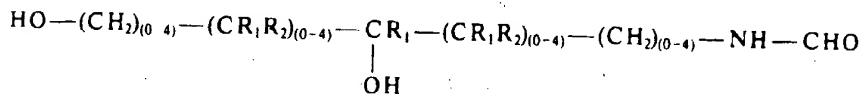
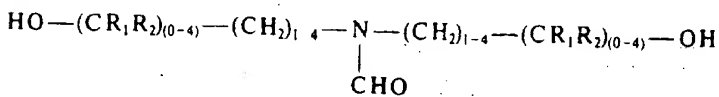
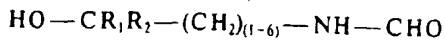
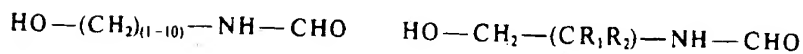
Tabelle 2

Einfluß der Vernetzungstemperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit (%) auf die Nachvernetzung der Lacke des Beispiels 5

Vernetzungs-zeit (h)	-temp. (°C)	Relative Luft-feuchtigkeit (%)	Nachhärte-zeit (h)	MEK-Bestän-digkeit (s)	Pendel-härte
15	35	25	24	8	39
			48	12	60
			96	50	90
15	35	60	24	37	99
			48	75 +	115
			96	75 +	124
0.5	60	25	2	8	9
			24	19	19
			96	75 +	81
0.5	60	60	2	75 +	39
			24	75 +	69
			96	75 +	92
0.5	80	25	2	75 +	104
			24	75 +	100
0.5	80	60	2	75 +	104
			24	75 +	134

#### Patentansprüche

1. Vernetzende Mischungen **dadurch gekennzeichnet**, daß diese aus einem Gemisch
  - a) eines oder mehrerer polyfunktioneller Amide, vorzugsweise Formamide,
  - b) eines oder mehrerer substituierter Alkoxyalkylaminoharze mit Molekulargewichten zwischen 400 und ca. 1500 g/mol,
 einem Lösungsmittel oder Lösemittelgemisch aus den Klassen der aliphatischen Alkohole, Etheralkohole, Diether oder tertiäre Amide und 0,10 bis 2 Gew.-% eines stark sauren Katalysators, vorzugsweise einer wäßrigen Lösung einer organischen Sulfonsäure bestehen, wobei das Gewichtsverhältnis der reaktiven Verbindungen a) : b) in weiten Grenzen zwischen 5:95 und 75:25 vorzugsweise zwischen 10:90 und 50:50 Gew.-%, variiert werden kann und der gesamte Anteil der reaktiven Verbindungen a) und b) in dem Gemisch zwischen 10 und 80, vorzugsweise zwischen 55 und 70 Gew.-% beträgt.
2. Vernetzbare Mischungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese aus einem Gemisch
  - a) eines oder mehrerer polyfunktioneller Amide, vorzugsweise Formamide,
  - b) eines oder mehrerer substituierter Alkoxyethylaminoharze mit Molekulargewichten zwischen 400 und ca. 1500 g/mol,
  - c) eines cyclischen Carbonates und 0,10 bis 2 Gew.-% eines stark sauren Katalysators, vorzugsweise einer wäßrigen Lösung einer organischen Sulfonsäure bestehen,
 wobei das Gewichtsverhältnis der reaktiven Verbindungen a) : b) : c) in weiten Grenzen zwischen 1:1:1 und 0,2:1:0,2, vorzugsweise zwischen 0,2:1:0,2 und 0,5:1:0,5 und besonders vorteilhaft bei 0,2 : 1 : 0,5 liegt; und der gesamte Anteil der reaktiven Verbindungen a), b) und c) in dem Gemisch zwischen 85 und 100 Gew.-% beträgt.
3. Vernetzbare Mischungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese aus einem Gemisch
  - a) eines oder mehrerer polyfunktioneller Amide, vorzugsweise Formamide,
  - b) eines oder mehrerer Alkoxyethylaminoharze,
  - c) eines sekundären geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Formamides mit 1 bis 12 C-Atomen im aliphatischen Rest und 0,10 bis 2 Gew.-% eines stark sauren Katalysators, vorzugsweise einer wäßrigen Lösung einer organischen Sulfonsäure bestehen,
 wobei das Gewichtsverhältnis der reaktiven Verbindungen a) : b) : c) in weiten Grenzen zwischen 1:1:1 und 0,2:1:0,2, vorzugsweise zwischen 0,2:1:0,2 und 0,5:1:0,5 und besonders vorteilhaft bei 0,2:1:0,5 liegt und der gesamte Anteil der reaktiven Verbindungen a), b) und c) in dem Gemisch zwischen 85 und 100 Gew.-% beträgt.
4. Vernetzbare Mischungen nach Anspruch 1 – 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die polyfunktionellen Amide, vorzugsweise Formamide solche mit einer der folgenden Strukturen sind:



wobei

$\text{R}_1 = -\text{H}, -\text{CH}_3;$

$\text{R}_2 = -\text{Alkyl}, -\text{Aryl}, -\text{Benzyl};$

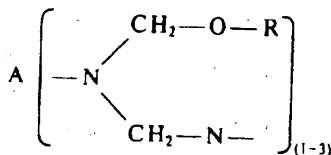
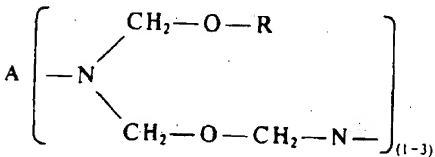
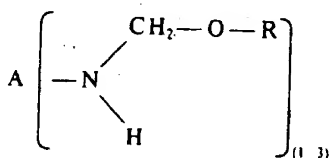
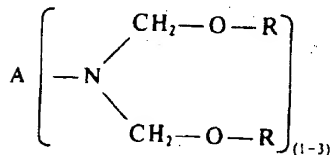
$\text{Ar} = \text{unsubstituierte und substituierte ein- und mehrkernige Aromaten};$

$\text{X} = -\text{CH}_2-, -\text{C}(\text{CH}_3)_2-, -\text{O}-, -\text{S}-, -\text{SO}_2-;$

$\text{Y} = \text{unsubstituierte und substituierte fünf- und sechsgliedrige Cycloaliphaten}$

bedeuten.

5. Vernetzende Mischungen nach Anspruch 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß die substituierten Alkoxymethylaminoharze mit Molekulargewichten zwischen 400 und ca. 1500 g/mol solche sind, die mit einem oder mehreren verschiedenen Substituenten der nachfolgend ausgeführten Strukturen substituiert sind



wobei

A für 1,3,5-substituierte Triazinringe, für 3,5-substituierte 1-Phenyltriazinringe, tetrasubstituierte Glycolurilringe und für Harnstoff-Formaldehyd-Polykondensate steht, und

$\text{R} = -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, n\text{- und iso-C}_4\text{H}_9$

bedeutet.

6. Vernetzende Mischungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das cyclische Carbonat Propylencarbonat ist.

7. Verwendung von Mischungen gemäß den Ansprüchen 1 – 3 sowie gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen, wie Pigmenten, Lichtstabilisatoren und anderen Additiven zur Herstellung von Beschichtungsmitteln die bei Raumtemperatur eine Topfzeit von mindestens einem, vorzugsweise aber von 3 – 4 Monaten, aufweisen und die, auf metallische Substrate wie Glas, Kunststoffe, Holz, Leder, Papier oder textile Materialien aufgetragen, im Temperaturbereich zwischen 20° und 150° C, besonders vorteilhaft zwischen 40° und 80° C, vernetzen, und sehr gute Chemikalien- und Wasserbeständigkeit und mechanische Eigenschaften aufweisen.

8. Verwendung von Mischungen gemäß den Ansprüchen 2 oder 3, sowie gegebenenfalls zusätzlichen Hilfs- und Verstärkungstoffen zur Herstellung von Formteilen, die in offene oder geschlossene Formen gegossen, bei Temperaturen zwischen 60° und 130° C, vorzugsweise aber in einem zweistufigen Härungsprozeß, zuerst einige Stunden bei 60° bis 90° C und dann wenige Minuten bei 150° bis 180° C zu farblosen, transparenten und blasenfreien harten Formteilen ausgehärtet werden.

9. Verwendung von Mischungen gemäß den Ansprüchen 2 oder 3, die zusammen mit Verstärkungsmaterialien, wie Glas-, Kohlenstoff- oder Aramid-Fasermatten oder Elastomer-Latices und gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen, wie Haftvermittlern zur Herstellung von Verbundwerkstoffen, die zwischen 60° und 100° C zu elastischen, aber bereits formstabilen Platten gehärtet werden, die sich dann nach oder während eines Formgebungsvorgangs bei Temperaturen von 150° bis 180° C zu verformten Verbundwerkstoffteilen mit guten mechanischen Eigenschaften und sehr guter Chemikalienbeständigkeit aushärten lassen.

- Leerseite -

# TRANSLATION

[19] FEDERAL REPUBLIC  
OF GERMANY



GERMAN PATENT OFFICE

[12]

## **Preliminary Published Application**

[10]

**DE 4,124,688 A1**

[21]

Application number: 4,124,688.8

[22]

Date of filing: July 22, 1991

[43]

Date of publication of application:  
January 28, 1993

[51] Int. Cl.<sup>5</sup>:

C 08 L 61/20

C 08 K 5/20

C 08 K 5/42

C 08 K 5/15

C 08 J 3/24

C 08 J 5/04

C 08 G 18/28

C 14 C 11/00

C 09 D 161/20

D 06 N 3/12

B 05 D 7/26

// C08K 5/05, 5/06,

C08G 18/32, 18/62,

18/42, 18/10

DE 4,124,688 A1

[71] Applicant:

Dainippon Ink & Chemicals, Inc.  
Tokyo  
Japan (JP)

[72] Inventors:

Frings, Rainer B., Ph.D.;  
Grahe, Gerwald F., Ph.D.  
1000 Berlin  
Germany (DE)

[74] Representatives:

Maikowski. M., Grad. Engr., Ph.D.;  
Ninnemann, D., Grad. Engr.  
Patent Attorneys  
1000 Berlin  
Germany (DE)

A request for an examination pursuant to § 44 of the German Patent Law (PatG) has been filed.

[54] Cross-linking mixtures of polyfunctional formamides and melamine-formaldehyde resins and their utilization.

[57] The invention relates to mixtures of polyfunctional formamides and alkoxyated melamine-formaldehyde resins and additionally a reaction thinner, which cross-link to form completely transparent, colorless and flexible layers when exposed to the effect of a strongly acidic catalyst. The layers display a high hardness value and resistance to chemicals. The cross-linkable mixtures consist only of low-molecular compounds which, however, also form a three-dimensional network after the cross-linking.

DE 4,124,688 A1

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

### Description

The invention relates to mixtures that can be cured over a broad temperature range and that consist of polyfunctional formamides and alkoxylated melamine-formaldehyde resins – hereinafter referred to as melamine resins for short – or of other amino resins that react similarly, and additionally of a reactive thinner whereby said mixtures are cross-linked after the addition of a strongly acidic catalyst and are used as coating agents and in the manufacture of molded parts.

Amino resins are polycondensates of formaldehyde with activated polyamines, such as 1,3,5-triaminotriazine-2,4,6, also called melamine, benzoguanamine, glycoluril and urea. In addition to oligomers linked via methylene groups and ether groups, this process also forms free methylol groups which, once acidically catalyzed, are etherified with lower alcohols, preferably methanol, n-butanol and iso-butanol. The cross-linking then takes place by means of acidically catalyzed transesterification with polyhydroxy compounds, such as polyols and preferably polyesters and polyacrylates containing OH groups, within the temperature range between 120°C and 250°C [248°F and 482°F] with the cleavage of low-boiling alcohols such as methanol or iso-butanol.

Outstanding representatives of this polymer class with excellent application properties are melamine-formaldehyde polycondensates that are etherified with short-chain alcohols, preferably with methanol, ethanol as well as n-butanol or i-butanol. This gives rise to oligomeric products whose amine groups are either completely alkoxy-methylated or else can still have free NH or NH-CH<sub>2</sub>-OH groups. Depending on the synthesis conditions, two or more triazine rings are also linked to each other via CH<sub>2</sub> bridges, which brings about an increase in the molecular weight.

The non-etherified melamine-formaldehyde adducts are characterized by a very high reactivity with respect to polyhydroxy compounds whereby, however, the partial cleavage of formaldehyde is a drawback. This is largely suppressed by means of etherification with alcohols, preferably methanol and n-butanol or i-butanol. The cross-linking activity

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

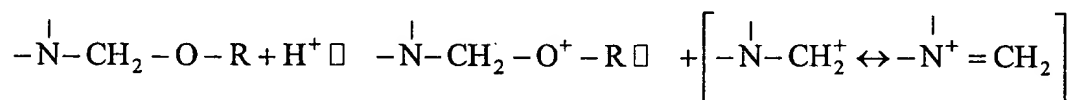


of these melamine resins decreases from the methyl-etherified products towards the butyl-etherified products.

The described products are known in a wide array of modifications, for example, under the brand names CYMEL (American Cyanamid), Resimene (Monsanto), Maprenal (HOECHST) or Luwinal (BASF). These are medium-viscosity to high-viscosity, colorless products whose content of free solvents is between 2% and 30% by weight.

Melamine resins are versatile cross-linking agents for polyfunctional, low-molecular and polymeric hydroxy and carboxy compounds which – under acidic catalysis, preferably with sulfonic acids such as, for instance, *para*-toluene sulfonic acid and other aromatic sulfonic acids – react with each other while forming shiny, transparent coatings that are highly resistant to chemicals. The essential step for the cross-linking is the formation of a carbocation from the alkoxymethylol amino group and of a proton, which can then react with OH, –COOH, –CONH<sub>2</sub> groups as well as with itself.

According to an internal publication by the American Cyanamid company (Cymel 303 Crosslinking Agent; 1988), this step can be depicted as follows:



Generally speaking, melamine resins only cross-link with low-molecular and high-molecular compounds that have OH, –COOH, –CONH<sub>2</sub> groups under strongly acidic catalysis above a temperature of 90°C [194°F], whereby the OH groups are the most reactive. In contrast, –COOH and –CONH<sub>2</sub> groups react under acidic catalysis only above a temperature of 130°C [266°F]. Other, although uncommon, cross-linking-active groups are SH and acetoxy radicals.

The melamine resins cross-link non-stoichiometrically with the above-mentioned groupings. Generally, it is assumed in the case of hexamethoxy methyl melamine that only two of the six methoxy methyl groups participate in a reaction with other reactive functions. In addition, however, it is also necessary to take into account the self-cross-linking of the melamine resins.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Since melamine resins cross-link with low-molecular compounds to form brittle layers, it is usually the case that polymeric cross-linking agents such as, preferably, OH-functional and COOH-functional polyacrylates and polyesters are used as binders in order to give the coatings the desired mechanical properties. Such coatings, which are stoved at temperatures above 120°C to 150°C [248°F to 302°F], then stand out for high values of weather resistance, light fastness, resistance to chemicals as well as good mechanical properties. It was surprisingly found that polyfunctional amides, preferably formamides with amino resins, preferably with melamine resins, cross-link to form completely transparent, colorless and flexible layers having a high level of hardness and resistance to chemicals when exposed to the effect of a strongly acidic catalyst within a broad temperature range between room temperature and 150°C [302°F]. Such formamide-melamine mixtures having a certain composition can be dissolved in suitable volatile solvents or in low-volatility reactive thinners such as cyclocarbonates, preferably propylene carbonate, but also secondary formamides, such as preferably N-methyl formamide, whereby low-viscosity paints are obtained which can be applied onto various types of substrates by means of commonly employed paint-application methods. Such cross-linkable mixtures consist only of low-molecular compounds having molecular weights between 60 and 1000 g/mol, preferably between 90 and 400 g/mol which, however, form a three-dimensional network after the thermal cross-linking.

Suitable polyfunctional amides, preferably formamides, are derived from aliphatic, cycloaliphatic, aromatic and araliphatic monoamines, diamines and polyamines, polyether diamines and polyamines as well as amino alcohols having at least one OH group and a primary or secondary amine group. They can be made from the above-mentioned substances by means of simple reactions such as, for instance, transamidation, and, in contrast to the initial amines, they are low-volatility, physiologically safer and stable with respect to oxidation caused by oxygen in the air and salt formation with CO<sub>2</sub>.

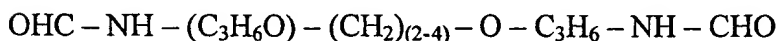
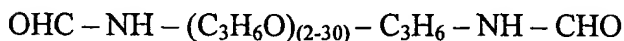
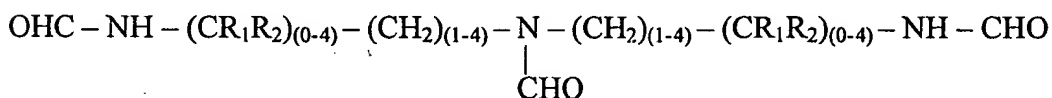
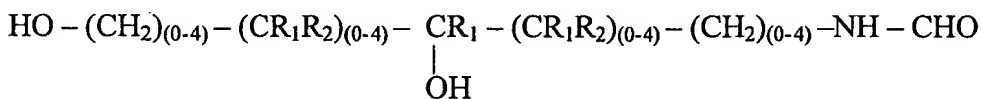
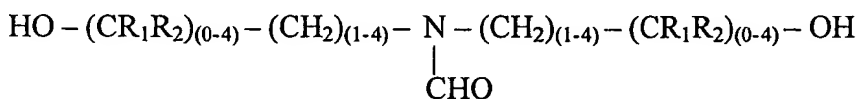
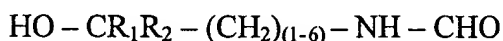
Hydroxyalkyl formamides such as, for example, 2-hydroxyethyl formamide-2, 1-hydroxy-2-methyl-propyl-formamide-2, N-formyl-amino-N-formylamino ethanol and N-formyl diethanol, have proven to be especially effective.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

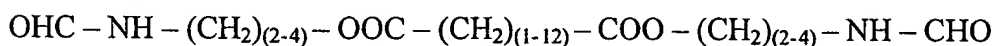
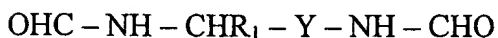
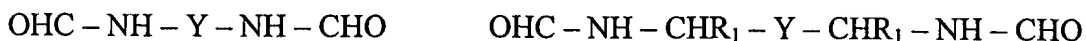
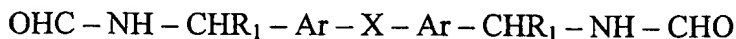
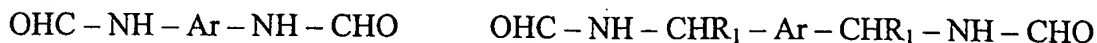
Diformamides such as, for instance, ethane diformamide-1,2, propane diformamide-1,2, propane diformamide-1,3, hexamethylene diformamide-1,6,4,7-dioxadecane diformamide-1,10 and also m-xylylene diformamide are very suitable cross-linking agents for melamine resins.

It is particularly advantageous to employ liquid, polyfunctional formamides since these are usually compatible with melamine resins without the need for additional solvents. Solid diformamides such as, for instance,  $\alpha,\omega$ -terminal aliphatic diformamides with an even number of carbon atoms in the main chain and aromatic diformamides and polyformamides, are soluble in straight-chain and branched alcohols having 1 to 4 carbon atoms in the main chain whereby, however, the solubility declines as the chain length of the formamides increases.

As a matter of principle, all of the formamides having the structures listed below are suitable as cross-linking agents:



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



wherein

$\text{R}_1 = -\text{H}, -\text{CH}_3;$

$\text{R}_2 = \text{alkyl, aryl, benzyl};$

$\text{R}_3 = \text{unsubstituted and substituted mononuclear and polynuclear aromatic compounds};$

$\text{X} = -\text{CH}_2-, -\text{C}(\text{CH}_3)_2-, -\text{O}-, -\text{S}-, -\text{SO}_2-;$

$\text{Y} = \text{unsubstituted and substituted five-member and six-member cycloaliphatic compounds.}$

Cross-linkable diformamides and polyformamides can be obtained by reacting mono-hydroxyalkyl formamides and dihydroxyalkyl formamides with diisocyanates and poly-cyanates or with polyurethane prepolymers having free NCO groups in suitable solvents such as ketones. Such products, whose molecular weights can range from 300 to 2000 g/mol, stand out for a frequently better solubility in commonly employed paint solvents and their mixtures. Since they can be produced in numerous combinations of diols and polyols, diamines and polyamines with isocyanates, they are well-suited for purposes of modifying the application properties of the cross-linked materials, to which, for instance, they can impart better adhesion and flexibility.

Examples of suitable diisocyanates and polyisocyanates are hexamethylene diisocyanate, 2,4-toluylene diisocyanate, diphenyl methane diisocyanate, isophorone diisocyanate and their dimerization and trimerization products. Also suitable are oligomeric

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



and polymeric addition products of diols, diamines or polyamines, OH-functional polyacrylates and polyesters as well as the above-mentioned diisocyanates and polyisocyanates, whereby NCO groups have to remain, and these are then further reacted with monohydroxyalkyl formamides or dihydroxyalkyl formamides to form urethanes and polyurethanes containing formamide groups.

Another class of diformamides and polyformamides contain ester groupings and can be advantageously produced by reacting monohydroxyalkyl formamides or dihydroxyalkyl formamides with dicarboxylic acid chlorides or polycarboxylic acid chlorides according to Schotten-Baumann or by means of transesterification with dicarboxylic acid dialkyl esters or polycarboxylic acid esters, advantageously with their methyl esters or ethyl esters. These products likewise display improved solubility in paint solvents and a very good compatibility with melamine resins.

Suitable dicarboxylic acid dichlorides and dicarboxylic acid diesters can be derived, for example, from succinic acid, maleic acid, adipic acid or sebacic acid or from dodecanoic diacid, from the isomeric phthalic acids, 1,3,5-benzene tricarboxylic acid and 1,2,4-benzene tricarboxylic acid or pyromellitic acid.

Suitable melamine resins are commercially available, methoxylated, mixed methoxyethoxylated, butoxylated and mixed methoxy-butoxylated products having different molecular weights. Advantageously, products having free imino groups and those with non-etherified methylol groups can also be used.

Examples of suitable, completely methylated melamine cross-linking agents are Cymel 303 having a high content of monomeric hexamethoxy methyl melamine, which also has the highest level of reactivity vis-à-vis formamides. An example of a completely butylated melamine resin is Cymel 1156, while Cymel 1116 and Cymel 1130 are suitable melamine cross-linking agents that are etherified with methanol/ethanol or methanol/butanol. Melamine resins such as Cymel 370 and 1158 which, owing to incomplete methylolization, still contain free NH groups, likewise cross-link with polyfunctional formamides. Carboxyl-modified melamine resins such as, for instance, Cymel

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

1141, are likewise very suitable as cross-linking agents for the above-mentioned formamides.

In addition to the particularly well-suited melamine resins, however, other etherified amino resins, such as urea-formaldehyde resins, glycoluril and benzoguanamine formaldehyde resins can also be used. Examples of this are the Dyno Cyanamid products UFR-60, Cymel 1170, 1173 and 1123.

In order to mix the melamine components with the polyfunctional formamides, solvents or reactive thinners, the viscosity of the resins should not exceed 15 to 20,000 mPa·s.

The mixing ratio of the reactive components that is necessary in order to attain sufficient cross-linking can be varied within a wide range. Depending on the molecular weight and functionality of the formamide, between 5% and 75% by weight, preferably between 10% and 50% by weight of the formamide cross-linking agent, relative to the melamine resin employed, are needed.

Examples of catalysts are strong acids, preferably aliphatic and aromatic sulfonic acids, having a pKa value of less than 1.0, which can be used in amounts ranging from 0.1% to 2% by weight, relative to the entire paint mixture. An amount of 0.2% to 1.5% by weight of a 70%-aqueous solution of methane sulfonic acid is especially advantageous.

By using 20% to 45% by weight of solvent, these mixtures, which are not compatible with each other, can be formulated into clear, low-viscosity paints whose pot life is several months, but at least one month. Examples of solvents are aliphatic, unbranched alcohols having 1 to 8 carbon atoms, ether glycols, diethers and tertiary formamides or their mixtures. Examples of these are methanol, ethanol, isopropanol, n-butanol, iso-butanol, butyl glycol, methoxy propyl glycol, diethylene glycol dimethyl ether, N,N-dimethyl formamide, N,N-dimethyl acetamide and N-methyl pyrrolidone. A particularly advantageous solvent mixture consists of 3 parts of n-butanol and 1 part of butyl glycol.

The above-mentioned components can be mixed without excessive energy consumption by using simple mixing devices to make clear, low-viscosity paints whose content of

**THIS PAGE BLANK (USPT)**

non-volatile components lies between 10% and 80% by weight, preferably between 55% and 70% by weight.

Familiar methods such as immersion, brushing, knife coating or spraying can be used to apply such paints onto many metallic substrates such as untreated and phosphatized steel, onto tinplate and aluminum, onto glass, ceramics, paper, wood, particle board and hardboard as well as onto various surface-treated plastics that are resistant and dimensionally stable in the cross-linking temperature range from 40°C to 130°C [104°F to 266°F], and such paints can be cross-linked at a wet-film thickness of up to 15  $\mu$ m to yield transparent, hard and flexible layers. The typical stoving time for such wet-film thickness is 10 to 20 minutes at 120°C [248°F], 30 to 60 minutes at 80°C [176°F] and 2 to 3 hours at 60°C [140°F]. The coatings are then high-gloss, colorless, transparent and extraordinarily resistant to organic solvents such as methyl ethyl ketone and xylene as well as to water and diluted alkaline solutions.

Even though the paints made with the mixtures according to the invention have a lower content of solvents in comparison to conventional polymer-based paints with similar rheologic properties, it seems nevertheless desirable to formulate paints containing even less solvent, preferably between 0% and 15% by weight.

In a surprising manner, cyclic carbonates, such as ethylene carbonate, and especially advantageously propylene carbonate, were found to be suitable reactive thinners for the thermally cross-linkable mixtures according to the invention. Through the addition of cyclic carbonates, preferably propylene carbonate, the fraction of volatile solvents that can be evaporated at the cross-linking temperatures between 40°C and 150°C [104°F and 302°F] can be reduced to 0% to 15% by weight in the paint. Infrared spectroscopy of layers cross-linked at a temperature between 40°C and 130°C [104°F and 266°F] was able to demonstrate that the cyclocarbonates are involved in the cross-linking reaction and do not remain in the film as a low-volatility solvent.

The mixing ratio of the three reactive components melamine resin, hydroxyalkyl formamide and diformamide or polyformamide can be freely selected over a wide range. Weight ratios of melamine to formamide to cyclocarbonate between 1:1:1 and

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

1:0.2:0.2 are possible and only differ from each other in the useable cross-linking temperature range. Advantageous mixing ratios are those between 1:0.2:0.2 and 1:0.5:0.5. Mixtures that have a weight ratio of 0.2:1:0.5 and that are also cross-linkable between 40°C and 130°C [104°F and 266°F] are especially advantageous.

As the catalysts, 0.05% to 2% by weight of the above-mentioned strongly acidic compounds, especially a 70%-aqueous solution of methane sulfonic acid, can be used.

It is possible to totally dispense with the addition of volatile solvents in order to compatibilize the cross-linkable mixtures if they contain hydroxyalkyl formamides such as, for example,  $\beta$ -hydroxy methyl formamide, bis-(2-hydroxy-ethyl)-formamide or N-formyl-ethyl-N-formyl amino ethanol, or else diformamides such as, for instance, propane diformamide-1,3, 4,7-dioxadecane diformamide-1,10 or polyurethanes containing formamide groups. Here, the amount of propylene carbonate needed for the cross-linking is generally sufficient for a complete blending.

Aliphatic and some aromatic diformamides, such as m-xylylene diformamide, are also soluble in  $\beta$ -hydroxy ethyl formamide, so that it is also possible to make very useable, cross-linkable mixtures of these diformamide-hydroxy ethyl formamide-mixtures with melamine resins having a different molecular structure and with cyclic carbonates, preferably propylene carbonate, whereby the molar ratio of the reactive groups to each other has to meet the above-mentioned conditions.

Since many melamine resins and also other suitable amino resins – prior to their synthesis – still contain between 10% and 20% by weight of the etherification alcohol, this fraction of volatile solvent cannot be avoided, as a consequence of which solvent-free resins should be used.

The propylene carbonate in the solvent-free mixtures can also be partially or completely replaced by secondary formamides, such as N-methyl formamide or else by other N-alkyl formamides. These low-volatility compounds also have better solubility than propylene carbonate when it comes to aromatic and polymeric formamide cross-linking agents. In the composition of the cross-linkable mixtures, it must be taken into account

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



that these reactive thinners replace part of the polyfunctional cross-linking agent components.

The combination of several chemically different formamide cross-linking agents with one or more melamine resins and propylene carbonate is feasible, and it makes it possible to set certain mechanical properties such as hardness and flexibility.

The cross-linkable mixtures containing solvent described above are low-viscosity, they contain up to 70% by weight of cross-linkable components and can be cross-linked between 80°C and 160°C [176°F and 320°F] to form hard, transparent coatings that exhibit excellent resistance to chemicals.

The cross-linkable mixtures made of polyfunctional formamides, melamine resins and reactive thinners such as, preferably propylene carbonate or N-alkyl formamides, as well as the coatings made thereof display a number of outstanding properties.

The mixtures consist largely of low-molecular compounds having the rheologic properties that are typical of such compounds, namely, low viscosity and good flow behavior on numerous substrates. Even in the case of "high-molecular" melamine resins, the molecular weight is not much above 1000 g/mol.

In comparison to polymer-based paints, with similar processing properties, these cross-linkable mixtures contain considerably less volatile solvents, for instance, between 0% and 20% by weight, preferably between 0% and 10% by weight, and this is exclusively due to the solvent content of the melamine resins used. Numerous well-suited melamine resins, such as hexamethoxy methyl melamine, contain less than 2% by weight of volatile solvents so that they allow the production of mixtures that are practically free of solvents.

When stored in closed containers at room temperature, also after the addition of 0.5% to 1.5% by weight of a strongly acidic catalyst, these mixtures have pot times of several months before the viscosity increases markedly.

If applicable, other additives, such as pigments, light stabilizers, etc. can be added to the mixtures.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

In contrast to mixtures containing solvents, the mixtures without solvents can be cross-linked within a broad temperature range between room temperature and 180°C [356°F]. The temperature range between 35°C and 80°C [95°F and 176°F], within which the coatings cross-link in a dimensionally stable manner, proved to be particularly suitable. Completely cured layers are colorless, highly transparent and shiny, in addition to being highly resistant to water, organic solvents and diluted alkaline solutions.

The necessary curing times depend on the cross-linking temperature as well as on the relative humidity. The higher the relative humidity, the faster the coatings that are cross-linked at temperatures between 35°C and 60°C [95°F and 140°F] reach their maximum hardness and solvent resistance. Thus, layers cross-linked for 5 hours at 35°C [95°F] and 25% relative humidity take one week until they have reached a good MEK (methyl ethyl ketone) resistance, while it only takes one day at 60% relative humidity and otherwise identical cross-linking conditions. The same post-curing effect is also observed for the increase in the pendulum hardness according to König (German standard DIN 53 157). Generally, all of the layers that are cross-linked for a brief time below 80°C [176°F] and that are still tacky continue to cure at room temperature at a rate that is a function of the relative humidity until they have achieved very good solvent resistance and a high degree of hardness. In terms of their hardness behavior, these mixtures according to the invention approximate the behavior of air-drying alkyd resins, such as those used, for example, to manufacture wood paints in the do-it-yourself sector. The advantage of the present invention lies in the absence of highly volatile, toxic or malodorous components, in the absence of yellowing phenomena, as well as in the low viscosity of the mixtures, in their excellent resistance to chemicals after complete curing as well as in their outstanding visual properties.

Suitable substrates for the mixtures according to the invention are steel, aluminum, glass, pre-treated plastics as well as, in particular, materials containing residual moisture, such as wood, paper, cardboard, leather and textile materials.

Solvent-free, cross-linkable mixtures consisting of one or more polyfunctional formamides, of one or more solvent-free amino resins, preferably melamine resins, and of a

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

cyclocarbonate, preferably propylene carbonate, that can be partially or completely replaced by a secondary formamide, advantageously N-methyl formamide, not only cross-link in thin layers with a thickness of up to 100  $\mu\text{m}$ , but also cure when cast into molds to form molded parts whose walls have a thickness of up to one centimeter. These molded parts are hard, transparent, colorless and bubble-free.

Owing to their low viscosity, the mixtures according to the invention are also capable of filling even complicated molds in a thorough and complete manner. Such molded parts can be cross-linked between 60°C and 180°C [140°F and 356°F]. In this context, the curing rate is a function of the cross-linking temperature and of the wall thickness. For instance, at 60°C [140°F], it takes 12 to 15 hours for the complete curing of a 0.5 cm-thick molded part, while 4 hours are needed at 80°C [176°F] and 5 minutes at 150°C [302°F]. In order to avoid shrinkage and bubbles in the molded part, it is advantageous to first pre-cure the liquid mixtures at a temperature between 60°C and 80°C [140°F and 176°F] in a suitable mold to form an elastic, but already dimensionally stable part, which is then removed from the mold and subsequently post-cured for a few minutes at a temperature between 140°C and 180°C [284°F and 356°F]. The mechanical properties of such molded parts can be influenced over a wide spectrum through the selection of the formamide and melamine components. For a tight cross-linking, it is advantageous to employ formamides with more than two functions, while preference is given to low-molecular hexamethoxy methyl melamine resins and melamine resins having free NH groups in order to achieve fast curing, also at low temperatures.

The use of the mixtures according to the invention for making molded parts has a few decisive advantages over the known cast-resin systems known so far for the manufacture of molded parts:

- The mixtures containing catalysts have a very high storage stability while also exhibiting a low viscosity.
- The mixtures cure at considerably lower temperatures than, for instance, systems consisting of epoxy-anhydride and phenol resin.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

- Due to the cross-linking, the resistance to chemicals is much better than in the case of molded parts made of thermoplastics.
- In view of the low stress in terms of heat and force, the molds needed can be made of inexpensive materials and can be reutilized.
- Owing to the low curing temperatures, heat-sensitive parts such as, for example, electronic components, can be encapsulated in a gentle manner.
- The cured molded parts are completely colorless and highly transparent.

In order to improve the mechanical properties, the mixtures according to the invention can be cross-linked together with appropriately pre-treated glass fibers, carbon fibers or aramid fibers, with polybutadiene lattices or polystyrene lattices or with other fillers or reinforcement agents although the very good optical transparency is then lost. However, the possibility does exist to pre-cure reinforced plates at a low temperature between 80°C and 100°C [176°F and 212°F] and then to cure them after a shaping procedure, for instance, by means of thermoforming at higher temperatures ranging from 150°C to 180°C [302°F to 356°F].

The cross-linkable mixtures according to the invention consist of commercially available or easy-to-make low-molecular and low-volatility compounds of low toxicity, which are cured in a broad temperature range between room temperature and 180°C [356°F] in order to form colorless and highly transparent coatings and molded parts which are highly resistant to chemicals.

The invention will be elaborated upon below with reference to embodiment examples.

### *Examples*

- 1) 1.5 grams of 2-hydroxy ethyl formamide and 13.0 grams of Cymel 303 hexamethoxy methyl melamine (Dyno Cyanamid) are dissolved in a mixture consisting of 8.0

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



grams of n-butanol and 2.0 grams of butyl glycol and, after complete homogenization, are mixed with 0.1 gram of a 70%-aqueous solution of methane sulfonic acid (Aldrich).

Results of the paint test: see Table 1.

2) 1.5 grams of 2-hydroxy ethyl formamide and 19.0 grams of Cymel 303 hexamethoxy methyl melamine (Dyno Cyanamid) are dissolved in a mixture consisting of 10.0 grams of n-butanol and 3.0 grams of butyl glycol and, after complete homogenization, are mixed with 0.1 gram of a 70%-aqueous solution of methane sulfonic acid (Aldrich).

Results of the paint test: see Table 1.

3) 2.6 grams of propane diformamide-1,3 are stirred together with 2.0 grams of propylene carbonate to form a clear solution that is subsequently mixed with 15.6 grams of Cymel 303 under agitation to form a clear, stable mixture. This solvent-free paint is subsequently mixed with 0.16 grams of a 70%-aqueous solution of methane sulfonic acid under agitation.

The results of the paint test can be seen in Table 1.

4) 2.6 grams of propane diformamide-1,3 are stirred together with 8.0 grams of propylene carbonate to form a clear solution that is subsequently mixed with 15.6 grams of Cymel 303 under agitation to form a clear, stable mixture. This solvent-free paint is subsequently mixed with 0.16 grams of a 70%-aqueous solution of methane sulfonic acid under agitation.

The results of the paint test can be seen in Table 1.

5) 4.0 grams of the reaction product of 1 mol of isophorone diisocyanate (Hüls) with 2 mols of 2-hydroxy ethyl formamide are stirred together with 4.0 grams of propylene carbonate at 60°C [140°F] to form a clear solution that is subsequently mixed with 7.8 grams of Cymel 303 to form a clear mixture. Then a 70%-aqueous solution of methane

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

sulfonic acid is added to the mixture after the latter has cooled down to room temperature.

The results of the paint test at two different humidity values and as a function of the post-curing time at room temperature and 50% relative humidity are shown in Table 2.

6) In each case, 6 grams of the mixture from Example 5 are placed into aluminum dishes (55 mm × 15 mm) and a) cured for 15 hours at 40°C [104°F], b) for 15 hours at 80°C [176°F] and c) for 2 hours at 80°C [176°F] and for another 5 minutes at 160°C [320°F] after removal from the dish.

a) was soft but dimensionally stable whereas b) and c) were hard. The weight loss during curing was between 18% and 20% for all of the parts. The molded parts were colorless, transparent, virtually bubble-free and had smooth, highly shining surfaces.

7) 2.6 grams of propane diisocyanate-1,3 are stirred together with 8.0 grams of propylene carbonate to form a clear solution that is subsequently mixed under agitation with 17.3 grams of Cymel 327, with a melamine resin having free NH groups and a solids content of 90% to 96% to form a clear, stable mixture. This solvent-free paint is subsequently mixed under agitation with 0.16 grams of a 70%-aqueous solution of methane sulfonic acid.

The results of the paint test can be seen in Table 1.

8) 6.3 grams of the mixture from Example 7 are cured for 15 hours at 80°C [176°F] in an aluminum dish to form a break-resistant, transparent molded part having a slight surface texture.

9) 2.6 grams of propane diisocyanate-1,3 are stirred together with 8.0 grams of propylene carbonate to form a clear solution that is subsequently mixed under agitation with 17.0 grams of Cymel 370, with a melamine resin having free methylol groups and a solids content of 88% to form a clear, stable mixture. This solvent-free paint is subsequently

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

mixed under agitation with 0.20 grams of a 70%-aqueous solution of methane sulfonic acid.

The results of the paint test can be seen in Table 1.

10) 7.4 grams of the mixture from Example 9 are cured for 15 hours at 80°C [176°F] in an aluminum dish to form a transparent molded part having a slight surface texture.

11) 4.8 grams (0.01 mol) of oligo urethane, made from 0.5 mols of technical toluylene diisocyanate (Bayer AG), 0.25 mols of 2-formamido-2-methyl-propane diol-1,3 and 0.5 mols of 2-hydroxy ethyl formamide-1 are dissolved at 80°C to 100°C [176°F to 212°F] in 6 grams of propylene carbonate and then mixed with 11.7 grams of Cymel 303 to form a clear solution. Then 0.3 grams of a 70%-aqueous solution of methane sulfonic acid are added to the medium-viscosity mixture after the latter has cooled down to room temperature.

The results of the paint test can be seen in Table 1.

12) 5.2 grams of the mixture from Example 7 are cross-linked in an aluminum dish for 2 hours at 100°C [212°F] to form a hard, slightly yellowish and virtually bubble-free molded part.

13) 3.6 grams of the adduct from Example 5 are stirred together with 3.6 grams of propylene carbonate at 60°C [140°F] to form a clear solution that is subsequently mixed with 7.0 grams of Cymel 1158 and with a butoxylated melamine resin having free NH groups and a solids content of 80% to form a clear mixture. Then 0.18 grams of a 70%-aqueous solution of methane sulfonic acid are added to the mixture after the latter has cooled down to room temperature.

The results of the paint test can be seen in Table 1.

14) 4.5 grams of the adduct from Example 5 are stirred together with 4.5 grams of propylene carbonate at 60°C [140°F] to form a clear solution that is subsequently mixed

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

with 8.8 grams of Cymel 1116 and with a methoxy/ethoxy melamine resin having a solids content of 80% to form a clear mixture. Then 0.29 grams of a 70%-aqueous solution of methane sulfonic acid are added to the mixture after the latter has cooled down to room temperature.

The results of the paint test can be seen in Table 1.

15) 5.0 grams of the adduct from Example 5 are stirred together with 5.0 grams of propylene carbonate at 60°C [140°F] to form a clear solution that is subsequently mixed with 9.7 grams of Cymel 1156 and with a butoxylated melamine resin having a solids content of 100% to form a clear mixture. Then 0.26 grams of a 70%-aqueous solution of methane sulfonic acid are added to the mixture after the latter has cooled down to room temperature.

The results of the paint test can be seen in Table 1.

16) 3.9 grams of the adduct from Example 5 are stirred together with 3.9 grams of propylene carbonate at 60°C [140°F] to form a clear solution that is subsequently mixed with 9.7 grams of Cymel 327 and with a melamine resin having free NH groups and a solids content of 100% to form a clear mixture. Then 0.26 grams of a 70%-aqueous solution of methane sulfonic acid are added to the mixture after the latter has cooled down to room temperature.

The results of the paint test can be seen in Table 1.

17) 10.0 grams of the mixture from Example 16 are cross-linked in an aluminum dish for 18 hours at 80°C [176°F] to form a hard, crystal-clear molded part.

18) 7.8 grams of Cymel 303 are mixed with 1.5 grams of N-methyl formamide to form a clear, medium-viscosity solution and then mixed with 0.1 grams of a 70%-aqueous solution of methane sulfonic acid.

The results of the paint test can be seen in Table 1.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



19) 1.3 grams of propane diformamide-1,3 are dissolved in 1.2 grams of N-methyl formamide and then mixed with 7.8 grams of Cymel 303 to form a clear solution to which 0.1 gram of a 70%-aqueous solution of methane sulfonic acid are added.

The results of the paint test can be seen in Table 1.

20) For each 3.6 grams of the adduct from Example 5, 3.6 grams of propylene carbonate at 60°C [140°F] are mixed together to form a clear solution and then mixed with 7.0 grams of Cymel 303. After the mixtures have cooled down to room temperature, the following is added to them:

a) 0.1 gram of p-toluene sulfonic acid ( $pK_a = 0.70$ ), b) 0.1 gram of dichloroacetic acid ( $pK_a = 1.48$ ) and c) 0.5 grams of pivalic acid ( $pK_a = 5.03$ ) are mixed together. Of the paints stoved for 16 hours at 40°C [104°F] and for 2 hours at 80°C [176°F], only the mixtures containing p-toluene sulfonic acid were cross-linked.

All of the paints were applied onto glass plates using a 100- $\mu$ m spiral blade and then cross-linked at the temperatures indicated and for the specified times in a paint-drying cabinet (Heraeus). Cross-linking experiments under controlled climate conditions were carried out in a forced-air climate cabinet (Weiss).

The resistance to MEK (methyl ethyl ketone) and H<sub>2</sub>O was determined by rubbing a saturated, absorbent paper back and forth (double stroke). The pendulum hardness according to König was determined on the basis of German standard DIN 52 157. Unless otherwise indicated, both tests were conducted 24 hours after the cross-linking.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Table 1 – Results of the paint test with formamide-melamine mixtures from Examples 1 through 11.

Example	Cross-linking conditions (min/°C [°F])	Appearance	Resistance to		Pendulum hardness according to König
			MEK (s)	H <sub>2</sub> O (s)	
1	30' / 80 [176]	2	75+	75–	143
	60' / 80 [176]	2	75+	75–	197
	10' / 120 [248]	2	75+	75+	203
	20' / 120 [248]	2	75+	75+	216
2	30' / 80 [176]	2	75+	50–	81
	60' / 80 [176]	2	75+	75+	182
	10' / 120 [248]	2	75+	70–	144
	20' / 120 [248]	2	75+	75+	203
3	30' / 80 [176]	1-2	75+	75+	102
	300' / 80 [176]	1-2	75+	75+	172
	10' / 100 [212]	1-2	75+	75+	81
	60' / 100 [212]	1-2	75+	75+	174
4	3900' / 40 [104]	1	75+	75+	183
	30' / 80 [176]	2-3	75+	75+	144
	150' / 80 [176]	1	75+	75+	174
	60' / 100 [212]	1	75+	75+	181
7	30' / 80 [176]	2	70–	75+	60
	60' / 80 [176]	1	75+	75+	87
	1080' / 40 [104]	1	40–	75+	10 (42 after 2 weeks)
9	60' / 80 [176]	1	75+	75+	66 (102 after 2 weeks)
	1080' / 40 [104]	2-3	75–	75+	53 (102 after 2 weeks)
11	900' / 35 [95]	1	75+	75+	28 (182 after 1 week)
	15' / 70 [158]	1	75+	75+	106 (189 after 1 week)
	10' / 100 [212]	1	75+	75+	193
13	120' / 80 [176]	3	75+	75+	189
	960' / 40 [104]	1	75–	75+	87 (98 after 1 week)
14	120' / 80 [176]	2-3	75+	75+	188 (192 after 2 weeks)
	960' / 40 [104]	2-3	75+	75+	70 (125 after 2 weeks)
15	120' / 80 [176]	3	60–	70–	101
	960' / 40 [104]	3	75–	75+	18 (43 after 2 weeks)
16	120' / 80 [176]	1	75+	75+	178
	960' / 40 [104]	1	12–	50–	62 (94 after 2 weeks)
18	120' / 80 [176]	1	75+	75+	211
	960' / 35 [95]	1	75+	75+	155 (178 after 1 week)
19	120' / 80 [176]	3	75+	75+	190
	960' / 35 [95]	1	75+	75+	85

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

*Table 2 – Influence of the cross-linking temperature and of the relative humidity (%) on the post-cross-linking of the paints from Example 5.*

Cross-linking time (h)	Cross-linking temperature (°C [°F])	Relative humidity (%)	Post-curing time (h)	Resistance to MEK (s)	Pendulum hardness
15	35 [95]	25	24	8	39
			48	12	60
			96	50	90
15	35 [95]	60	24	37	99
			48	75 +	115
			96	75 +	124
0.5	60 [140]	25	2	8	9
			24	19	19
			96	75 +	81
0.5	60 [140]	60	2	75 +	39
			24	75 +	69
			96	75 +	92
0.5	80 [176]	25	2	75 +	104
			24	75 +	100
0.5	80 [176]	60	2	75 +	104
			24	75 +	130

### Patent Claims

1. Cross-linking mixtures, **characterized in that** they consist of a mixture
  - a) of one or more polyfunctional amides, preferably formamides,
  - b) of one or more substituted alkoxy alkyl amino resins having molecular weights between 400 and approximately 1500 g/mol,
 of a solvent or solvent mixture from the classes of aliphatic alcohols, ether alcohols, diethers or tertiary amides, and

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

of 0.10% to 2% by weight of a strongly acidic catalyst, preferably an aqueous solution of an organic sulfonic acid,

whereby the weight ratio of the reactive compounds a) : b) can be varied over a broad range between 5:95 and 75:25, preferably between 10:90 and 50:50, and the total fraction of the reactive compounds a) and b) in the mixture lies between 10% and 80% by weight, preferably between 55% and 70% by weight.

2. Cross-linkable mixtures, characterized in that they consist of a mixture

- a) of one or more polyfunctional amides, preferably formamides,
- b) of one or more substituted alkoxy methyl amino resins having molecular weights between 400 and approximately 1500 g/mol,
- c) of a cyclic carbonate and 0.10% to 2% by weight of a strongly acidic catalyst, preferably an aqueous solution of an organic sulfonic acid,

whereby the weight ratio of the reactive compounds a) : b) : c) can be varied over a broad range between 1:1:1 and 0.2:1:0.2, preferably between 0.2:1:0.2 and 0.5:1:0.5 and especially advantageously between 0.2:1:0.5, and the total fraction of the reactive compounds a), b) and c) in the mixture lies between 85% and 100% by weight.

3. Cross-linkable mixtures, characterized in that they consist of a mixture

- a) of one or more polyfunctional amides, preferably formamides,
- b) of one or more alkoxy methyl amino resins,
- c) of a secondary straight-chain or branched aliphatic formamide having 1 to 12 carbon atoms in the aliphatic radical and 0.10% to 2% by weight of a strongly acidic catalyst, preferably an aqueous solution of an organic sulfonic acid,

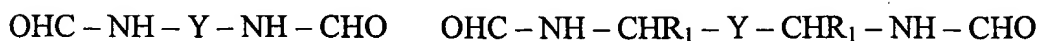
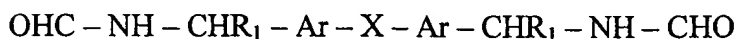
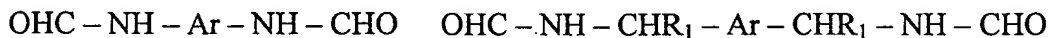
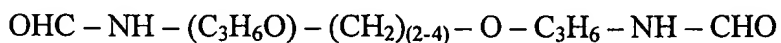
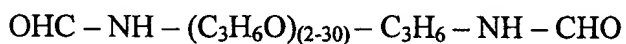
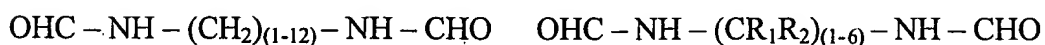
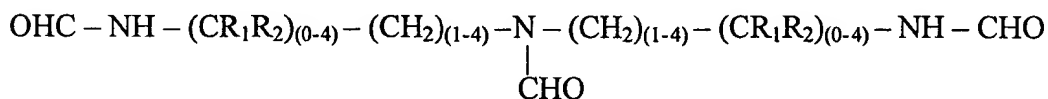
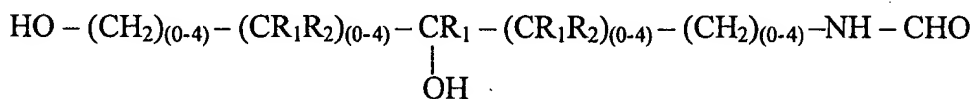
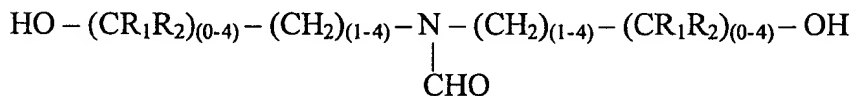
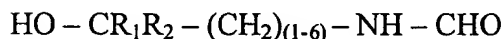
whereby the weight ratio of the reactive compounds a) : b) : c) can be varied over a broad range between 1:1:1 and 0.2:1:0.2, preferably between 0.2:1:0.2 and

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

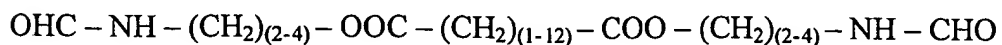
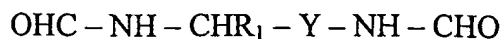


0.5 : 1 : 0.5 and especially advantageously between 0.2 : 1 : 0.5, and the total fraction of the reactive compounds a), b) and c) in the mixture lies between 85% and 100% by weight.

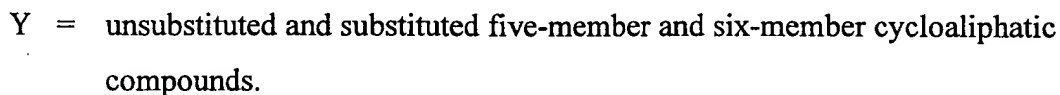
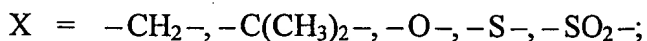
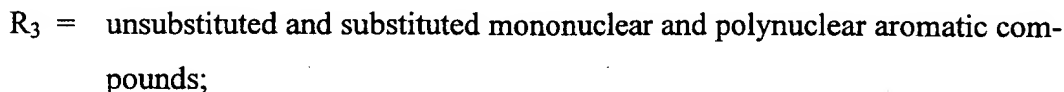
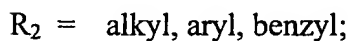
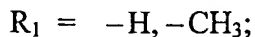
4. Cross-linking mixtures according to Claims 1 through 3, characterized in that the polyfunctional amides, preferably formamides, are those having one of the following structures:



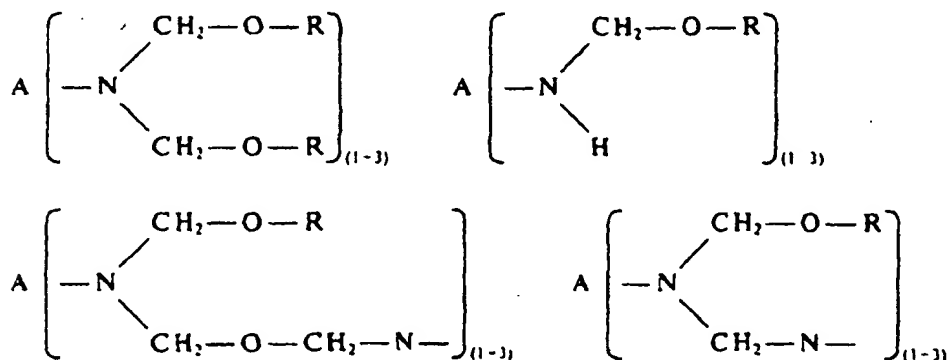
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



wherein



5. Cross-linking mixtures according to Claims 1 through 3, characterized in that the substituted alkoxy methyl amino resins having molecular weights between 400 and approximately 1500 g/mol are those which are substituted by one or more different substituents having the following structures:



wherein

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

A stands for 1,3,5-substituted triazine rings, for 1,3,5-substituted 1-phenyl triazine rings, for tetra-substituted glycoluril rings and for urea-formaldehyde polycondensates, and

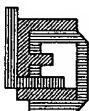
R stands for  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ ,  $n-C_4H_9$  and  $iso-C_4H_9$ .

6. Cross-linking mixtures according to Claim 2, characterized in that the cyclic carbonate is propylene carbonate.
7. Use of mixtures according to Claims 1 through 3, and optionally of other additives such as pigments, light stabilizers and other additives for the production of coating agents that have a pot time of at least 1, preferably 3 to 4 months at room temperature and that, when applied onto metallic substrates such as *[sic]* glass, plastics, wood, leather, paper or textile materials, cross-link within the temperature range between  $20^{\circ}C$  and  $150^{\circ}C$  [ $68^{\circ}F$  and  $302^{\circ}F$ ], especially advantageously between  $40^{\circ}C$  and  $80^{\circ}C$  [ $104^{\circ}F$  and  $176^{\circ}F$ ], and that exhibit very good resistance to chemicals and water as well as very good mechanical properties.
8. Use of mixtures according to Claim 2 or 3, and optionally of other additives and reinforcement agents for the production of molded parts that are cast into open or closed molds at temperatures between  $60^{\circ}C$  and  $130^{\circ}C$  [ $140^{\circ}F$  and  $266^{\circ}F$ ], preferably, however, in a two-stage curing process, first for a few hours at  $60^{\circ}C$  to  $90^{\circ}C$  [ $140^{\circ}F$  to  $194^{\circ}F$ ] and then for a few minutes at  $150^{\circ}C$  to  $180^{\circ}C$  [ $302^{\circ}F$  to  $356^{\circ}F$ ] to form colorless, transparent and bubble-free hard molded parts.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

9. Use of mixtures according to Claim 2 or 3 which, together with reinforcement materials such as glass fiber, carbon fiber or aramid fiber mats or elastomer lattices, optionally with additional auxiliaries, such as adhesion-promoting agents, for the production of composite materials, are cured between 60°C and 100°C [140°F and 212°F] to form elastic, but already dimensionally stable plates, which can then be cured after or during a shaping procedure at temperatures ranging from 150°C to 180°C [302°F to 356°F] to yield molded composite material parts that display good mechanical properties and a high level of resistance to chemicals.

Translation: Language Services Unit  
Leonardo and Elise Duvekot  
Translators  
August 28, 2000



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**